



Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

5/2017 (8)

**ХИМИЯ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

выпуск 1

Апатиты
2017

Российская Академия Наук

5/2017 (8)

издается с декабря 2010 г.

УДК 622+502.171(470.2)
ISSN 2307-5252

ТРУДЫ

Кольского научного центра

Главный редактор — д. г.-м. н.,
проф. Ю. Л. Войтеховский
Заместители главного редактора:
д. г.-м. н., проф. В. П. Петров;
д. т. н., проф. Б. В. Ефимов

Редакционный совет:
академик Г. Г. Матишов;
академик Н. Н. Мельников;
чл.-корр. В. К. Жиров;
чл.-корр. А. Н. Николаев;
д. э. н. Ф. Д. Ларичкин;
д. т. н. В. А. Маслобоев;
д. г.-м. н. В. П. Петров (зам. главного редактора);
д. т. н. В. А. Путилов;
д. ф.-м. н. Е. Д. Терещенко;
к. г.-м. н. А. Н. Виноградов (отв. секретарь)

**ХИМИЯ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**
выпуск 1

Редколлегия серии
«Химия и материаловедения»:
чл.-корр. А. И. Николаев (отв. ред.);
к.т.н. П. Б. Громов (зам. отв. ред.);
д.т. н. В. И. Иваненко;
д.ф.-м.н. Н. В. Сидоров;
д.т.н. М. Н. Палатников;
к.х.н. А. Г. Касиков;
к.т.н. Г. С. Скиба

Научное издание

Технический редактор: В. Ю. Жиганов

Подписано к печати 30.06.2017. Формат бумаги 70×108 1/16.
Усл. печ. л. 21,7. Заказ № 25. Тираж 300 экз.
ФГБУН КНЦ РАН
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14

184209, Мурманская область, г. Апатиты,
ул. Ферсмана, 14, Кольский научный центр РАН
Тел.: (81555) 79393, 79380, факс: (81555) 76425
E-mail: admin@admksk.apatity.ru,
<http://www.kolasc.net.ru>

© Институт химии и технологии редких элементов и
минерального сырья им. И.В. Тананаева, 2017
© Кольский научный центр Российской академии наук, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Аистова А. А., Новопольцева Т. С., Горбачевский О. С., Королёва М. Ю. Получение твердых частиц парафина методом температурной инверсии фаз.....	13
Антонов А. А. Выражение для растворимости в сверхкритических флюидах через функции и параметры состояния.....	16
Артемяев А. В. Выбор оптимальных реагентов-флокулянтов при подготовке технологических вод обогатительной фабрики.....	21
Базарова Е. А., Новиков А. И., Дрогобужская С. В. Анализ бадделеитового концентрата методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.....	27
Бобрева Л. А., Маслобоева С. М. Получение твердых прекурсоров Nb ₂ O ₅ :Mg:Fe для синтеза гомогенно легированной шихты ниобата лития.....	34
Бричка К. М., Колотова Д. С., Деркач С. Р., Simonsen G., Simon S., Sjöblom J. Кристаллизация водной фазы в обратных эмульсиях при транспортировке нефти в условиях низких температур.....	39
Варюхина В. А., Чернышова О. В. Переработка вторичного металлосодержащего сырья электрохимическим способом.....	44
Ганичева Я. Ю., Яничева Н. Ю. Получение модифицированных титаносиликатных сорбентов и их применение для извлечения благородных металлов из хлоридных растворов.....	46
Данчев О. Е., Аксенова С. В., Иваненко В. И. Синтез катодных материалов на основе двойных фосфатов лития и переходного металла в водных средах.....	53

Добровольский Д. С., Маракулин С. И., Серцова А. А., Юртов Е. В.	Разработка метода получения оболочек оксида кремния на поверхности наночастиц соединений металлов.....	58
Ефименков А. А., Быданов Д. А., Королёва М. Ю., Юртов Е. В.	Стабилизация эмульсий «масло-в-воде» смесями наночастиц диоксида кремния и неионогенного ПАВ.....	60
Зенова Д. А., Ганичева Я. Ю., Калашникова Г. О.	Синтез и применение аналогов природных титаносиликатов групп зорита и линтисита в качестве сорбентов благородных металлов....	64
Калинин Н. А., Коштыл Ю. М., Румянцев А. М., Черепкова И. А.	Синтез и электрохимические исследования обогащенных литием катодных материалов $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ и $Li_{1.25}Ni_{0.12}Co_{0.12}Mn_{0.51}O_2$ для литий-ионных аккумуляторов.....	70
Климов Н. И., Касиков А. Г.	Исследования по выщелачиванию тонкой пыли от обжига никелевого концентрата АО «Кольская ГМК».....	77
Лебедев М. П., Ларионов В. Р., Васильева Е. Д.	Йодное выщелачивание благородных металлов как альтернатива использования цианидов в условиях Севера.....	83
Мануковская Д. В.	Выделение слоев фотоиндуцированного рассеяния света в стехиометрических кристаллах ниобата лития.....	88
Матвеева И. Г., Лебедев М. П.	Исследование прочностных свойств текстолита, армированного тканями с различным типом переплетения.....	94
Мищенко Е. В., Каракатенко Е. Ю., Королева М. Ю., Бабусенко Е. С., Юртов Е. В.	Синтез наночастиц Ag-замещенного гидроксиапатита для применения в покрытиях стоматологических имплантатов.....	98
Молчанов А. О., Нелюбова В. В., Кузьмина Н. О.	Некоторые свойства зол-уноса как компонента бетонных смесей.....	102

Мудрук Н. В., Коровина Ю. В., Кобылец У. Ю.	Получение концентрата РЗЭ при азотнокислотной переработке перовскитового концентрата.....	106
Новиков А. И., Дрогобужская С. В.	Исследование покрытий титановых анодов методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором, выбор условий и подходов.....	112
Огурцова Ю. Н., Строкова В. В.	Особенности контактной зоны активного компонента с цементно-песчаной матрицей при эпикристаллизационном модифицировании	116
Паламарчук К. В., Быданов Д. А., Королёва М. Ю., Юртов Е. В.	Эмульсии, стабилизированные смесью наночастиц диоксида кремния и Span 20.....	123
Петров И. В., Елизарова И. Р.	Исследование РЗЭ-состава образцов апатитового концентрата и продуктов его технологической переработки методом масс-спектрометрии с индуктивно связанно плазмой.....	126
Позняк А. И., Нечипор В. Н.	Исследование возможности использования пирофиллит-каолинитовых пород в производстве санитарной керамики.....	134
Полякова А. С., Мурашова Н. М., Юртов Е. В.	Влияние ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на свойства экстрагент-содержащей микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия.....	140
Русских А. С., Асипцова И. В., Осинкина Т. В.	Моделирование алюминотермического взаимодействия в системе Al – TiO ₂ – Nb ₂ O ₅ ...	143
Самбуров Г. О., Щукина Е. С., Киселев Ю. Г.	Титансодержащий концентрат из «сфенитовых» руд.....	148
Саргелова Э. А., Бочевская Е. Г., Каршигина З. Б., Абишева З. С.	Влияние температуры сульфатизации на разложение высококремнистой руды, содержащей редкоземельные металлы.....	155
Сергеева К. Э., Кондратенко Т. В., Майоров Д. В.	Исследование физико-химических свойств основных сульфатов и хлоридов алюминия.....	161

Сергиевич О. А., Алексеев И. А., Артемьев Е. А.	Керамические материалы с повышенной износостойкостью для машиностроительной и легкой промышленности.....	167
Ситник П. В.	Изучение процесса гидродиффузионной обработки графитового концентрата.....	173
Соколов А. Ю., Широкая А. А., Дрогобужская С. В.	Изучение влияния различных факторов на сорбционное извлечение платиновых металлов волокном фибан А-5.....	179
Солодка П. А., Беликов М. Л., Седнева Т. А.	Изучение адсорбционных свойств фотокаталитически активного диоксида титана, легированного кобальтом.....	184
Спасюк С. Д., Корнейков Р. И.	Сорбционное извлечение катионов металлов из водных сред гидрофосфатами оксотиана(IV) различного состава.....	191
Строкова В. В., Жерновский И. В., Нелюбова В. В., Сумин А. В.	Фазовые трансформации при гидратации модифицированного цементного камня.....	199
Титов Р. А., Яничев А. А., Ефремов И. Н.	Исследование структурного беспорядка в монокристаллах ниобата лития, легированных Zn^{2+} и B^{3+} в широком диапазоне концентраций, методом комбинационного рассеяния света	205
Федотова Е. В., Мосендз И. А., Кременецкая И. П., Дрогобужская С. В.	Формы осаждения меди и никеля сунгулитом и термовермикулитом.....	212
Широкая А. А., Дрогобужская С. В.	Применение полиакрилонитрильного аминокарбоксильного волокна ФИБАН АК-22 для извлечения платиновых металлов.....	219
Шувалова А. М., Яничев А. А., Габаин А. А.	Исследование фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития разного состава по параметрам индикатрисы рассеянного излучения.....	224
Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Ракитин А. И., Широких С. А., Королёва М. Ю., Юртов Е. В.	Влияние природы инициатора полимеризации на размер пор высокопористых полимерных материалов.....	229

Юрченко В. А., Елизарова И. Р., Рыбалкина О. В.	Определение концентрации редкоземельных элементов в эвдиалитовом концентрате и продуктах его переработки атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.....	234
Яничев А. А., Габаин А. А.	Структурный беспорядок в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.1)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.3)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.5)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.3):\text{Fe}(0.005)$ и его проявление в комбинационном и фотоиндуцированном рассеяния света.....	237
Яничева Н. Ю., Паниковровский Т. Л.	Кристаллохимия обменных форм иванюкита	242

Russian Academy of Sciences

5/2017 (8)

transactions

of the Kola Science Centre

UDC 622+502.171(470.2)
ISSN 2307-5252

Editor-in-Chief – Yu. L. Voitehovsky, Dr.Sc.
(Geology and Mineralogy)
Deputy Editors-in-Chief: V. P. Petrov, Dr.Sc.
(Geology and Mineralogy);
B. V. Efimov, Dr.Sc.
(Engineering)

Editorial Council:
G. G. Matishov, Acad. of RAS;
N. N. Melnikov, Acad. of RAS;
V. K. Zhironov, Cor. Member of RAS;
A. N. Nikolaev, Cor. Member of RAS;
F. D. Larichkin, Dr.Sc. (Economics);
V. A. Masloboev, Dr.Sc. (Engineering);
V. P. Petrov, Dr.Sc.
(Geology and Mineralogy);
V. A. Putilov, Dr.Sc. (Engineering);
E. D. Tereshchenko, Dr.Sc.
(Physics and Mathematics);
A. N. Vinogradov, Dr.Sc.
(Geology and Mineralogy) – Executive Secretary

CHEMISTRY AND MATERIALS TECHNOLOGY

Series 1

Editorial Board
of «Chemistry and materials technology» Series:
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS; (Editor-in-Chief);
P. B. Gromov, PhD (Engineering), (Deputy Editor-in-Chief);
V. I. Ivanenko, Dr.Sc. (Engineering);
N. V. Sidorov, Dr.Sc. (Physics and Mathematics);
M. N. Palatnikov, Dr.Sc. (Engineering);
A. G. Kasikov, PhD (Chemistry);
G. S. Skiba, PhD (Engineering).

14, Fersman str., Apatity, Murmansk region, 184209, Russia
Tel. (81555) 79380. Fax: (81555) 76425
E-mail: admin@admksk.apatity.ru
<http://www.kolasc.net.ru>

© I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology
of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science
Centre of RAS, 2017
© Kola Science Centre of Russian Academy of Sciences, 2017

CONTENTS

	Pages
Aistova A. A., Novopoltseva T. S., Gorbachevskii O. S., M. Yu. Korolyova	Obtaining solid particles of paraffin by the temperature inversion of phases..... 13
Antonov A. A.	Expression for solubility in supercritical fluids from state functions and state parameters..... 16
Artem`ev A.V.	Selection of optimum reagents-floculants at the preparation of technological water of the concentrating factory..... 21
Basarova E. A., Novikov A. I., Drogobuzhskaya S. V.	Analysis of baddeleite concentrate by mass-spectrometry with inductively coupled plasma..... 27
Bobreva L. A., Masloboeva S. M.	Obtaining of solid precursors of $NB_2O_5:Mg:Fe$ for synthesis of homogeneously doped lithium niobate charge..... 34
Brichka K. M., Kolotova D. S., Derkach S. R., Simonsen G., Simon S., Sjöblom J.	Crystalization of the water phase in the reverse emulsions at the oil transportation in the conditions of low temperatures..... 39
Varyukhina V. A., Chernyshova O. V.	Processing of secondary metal-containing raw material by electrochemical method..... 44
Ganicheva Ya. Yu., Yanicheva N. Yu.	Synthesis of modified titanosilicate sorbents and its application for removing of noble metals from chloride solutions..... 46
Danchev O. E., Aksenova S. V., Ivanenko V.I.	Synthesis of cathode materials based on double phosphates of lithium and transition metal in aqueous media..... 53

Dobrovolskii D. S., Marakulin S. I., Sertsova A. A., Yurtov E. V.	Development of the method of obtaining silicon oxide shells on the surface of metal compounds nanoparticles.....	58
Efimenkov A. A., Bydanov D. A., Korolyova M. Yu., Yurtov E. V.	Stabilization of "oil-in-water" emulsions by mixtures of silicon dioxide nanoparticles and nonionogenous SAS.....	60
Zenova D. A., Ganicheva Ya. Yu., Kalashnikova G. O.	Synthesis and use of analogues of natural titanosilicates of the groups of zorite and lintisite as sorbents of noble metals.....	64
Kalinin N. A., Koshtyal Yu. M., Rumyantsev A. M., Cherepkova I. A.	Synthesis and electrochemical investigations of lithium-rich cathode materials $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries.....	70
Klimov N. I., Kasikov A. G.	Studies on leaching of fine dust from roasting of nickel concentrate AO "Kolskai GMK".....	77
Lebedev M. P., Larionov V. R., Vasil'eva E. D.	Iodine leaching of noble metals as an alternative for the use of cyanides in the conditions of the North.....	83
Manukovskaya D.V.	Layering of photoinduced light scattering patterns in stoichiometric lithium niobate crystals.....	88
Matveeva I. G., Lebedev M. P.	Investigation of strength properties of textolite tired by tissues with various type of texture.....	94
Mischenko E. V., Karakatenko E. Yu., Korolyova M. Yu., Babusenko E. S., Yurtov E. V.	Synthesis of ag-substituted hydroxyapatite nanoparticles for application in coatings of stomatological implants.....	98
Molchanov A. O., Nelubova V. V., Kuzmina N. O.	Some properties of fly ash as a component of concrete mixtures.....	102
Mudruk N. V., Korovina Yu. V., Kobylets U. Yu.	Receiving ree concentrate after perovskite concentrate decomposition by nitric acid.....	106

Novikov A. I., Drogobuzhskaya S. V.	Study of the coating of titanium anodes by the method of mass spectrometry with laser ablation, conditions and approaches.....	112
Ogurtsova Y. N., Strokova V. V.	Features of the contact zone of the active component with a cement-sand matrix during epicrystal modification.....	116
Palamarchook K. V., Bydanov D. A., Korolyova M. Yu., Yurtov E. V.	Emulsions stabilized by mixture of nanoparticles of silicon dioxide and SPAN 20	123
Petrov I. P., Elizarova E. I.	Research of ree composition of samples of apatite concentrate and products of its technological processing by mass-spectrometry method with inductive related plasma.....	126
Poznyak A. I., Nichipor V. S.	Research of possibility of using piroffilit-kaolinitic materials in the producing of sanitary ceramics.....	134
Polyakova A. S., Murashova N. M., Yurtov E. V.	The effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on the properties of extractant-contained microemulsion based on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate.....	140
Russkikh A. S., Asiptsova I. V., Osinkina T. V.	Modeling of aluminothermic interaction in the system Al – TiO ₂ – Nb ₂ O ₅	143
Samburov G. O., Shchukina E. S., Kiselev Yu. G.	Titanium-containing concentrate from "sphenite" ore.....	148
Sargelova E. A., Bochevskaya E. G., Karshigina Z. B., Abisheva Z. S., Sergeeva K. E., Kondratenko T. V., Maiovov D. V.	Influence of sulphatization temperature on the decomposition of high-silicon ore containing rare-earth metals.....	155
Sergeeva K. E., Kondratenko T. V., Maiovov D. V.	Investigation of physico-chemical properties of basic sulphates and aluminum chloride.....	161
Sergievich O. A., Alekseenko I. A., Artemiev E. A.	Ceramic materials with increased wear-resistance for machine-building and light industry.....	167

Sitnik P. V.	Study of the hydrodifluoride treatment process of graphite concentrate.....	173
Sokolov A. Yu., Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V.	The study of the influence of various factors on sorption extraction of platinum metals by the fiber FIBAN A-5.....	179
Solodkaya P. A., Belikov M. L., Sedneva T. A.	Study of adsorption properties of photocatalytically active titanium dioxide doped with cobalt.....	184
Spasiyuk S. D., Korneykov R. I.	Sorption extraction of cations metals from aqueous media by hydroxyphosphates of oxotitanium(IV) of various composition.....	191
Stroková V. V., Zhernovskiy I. V., Nelubova V. V., Sumin A. V.	Phase transformations during the hydration of modified cement stone.....	199
Titov R. A., Yanichev A. A., Efremov I. N.	Investigation of structural disorder in lithium niobate single crystals doped by Zn ²⁺ and B ³⁺ in a wide range of concentrations by Raman spectroscopy.....	205
Fedotova E. V., Mosendz I. A., Kremenetskaya I. P., Drogobuzhskaya S. V.	Forms of deposition of copper and nickel by sungulite and thermovermiculite.....	212
Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V.	Applied of polyacrylonitrile amino-carboxyl fiber FIBAN AK-22 for the extraction of the platinum metals.....	219
A. M. Shuvalova, A. A. Yanichev, A. A. Gabain	Investigation of photorefractive properties of lithium niobate single crystals with different composition by scattered light parameters.....	224
Scherbakov V. A., Khasanova L. Kh., Rakitin A. I., Shirokikh S. A., Korolyova M. Yu., Yurtov E. V.	Influence of the polymerization initiator nature on the pore size of highly porous polymer materials.....	229

Yurchenko V. A., Elizarova I. R., Rybalkina O. V.	Determination of the concentration of rare-earth elements in the evdialite concentrate and the products of its processing by the atomic-emission method with inductive related plasma.....	234
Yanichev A. A., Gabain A. A.	Structural disorder in LiNbO ₃ :Mg(5.1), LiNbO ₃ :Mg(5.3), LiNbO ₃ :Zn(4.5), LiNbO ₃ :Mg(5.3):Fe(0.005) single crystals and its appearance raman spectra and photoinduced light scattering.....	237
Yanicheva N. Yu., Panikorovskii T. L.	Crystal chemistry of ion-exchanged forms of ivanyukite.....	243

А. А. Аистова, Т. С. Новопольцева, О. С. Горбачевский, М. Ю. Королёва

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ПАРАФИНА МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ИНВЕРСИИ ФАЗ

Аннотация

Методом температурной инверсии фаз были получены твердые частицы парафина, стабилизированные неионогенными поверхностно-активными веществами. Выявлена зависимость размера частиц от концентрации стабилизаторов.

Ключевые слова:

твердые липидные частицы, суспензии, эмульсии, ПАВ.

A. A. Aistova, T. S. Novopoltseva, O. S. Gorbachevskii, M. Yu. Korolyova

OBTAINING SOLID PARTICLES OF PARAFFIN BY THE TEMPERATURE INVERSION OF PHASES

Abstract

The solid paraffin particles stabilized by nonionic surfactants were obtained by the temperature phase inversion method. The dependence of the particle size on the concentration of stabilizers is revealed.

Keywords:

solid lipid particles, suspensions, emulsions, surfactants.

В настоящее время активно исследуется возможность доставки лекарственных веществ с помощью твердых липидных частиц (ТЛЧ). Существует достаточное количество методов получения ТЛЧ, такие как гомогенизация при высоком давлении, ультразвуковая гомогенизация, микроэмульсионный метод и т.д. [1]. В данной работе низкоэнергетическим методом температурной инверсии фаз были получены твердые частицы парафина, стабилизированные неионогенным поверхностно-активным веществом (ПАВ) – Brij 30 и комбинацией неионогенных ПАВ – Span 80/Tween 80. Исследовано влияние стабилизаторов на дисперсность суспензий частиц парафина.

Для получения парафиновых частиц, стабилизированных Brij 30, расплавленный парафин и водный раствор Brij 30 (концентрация - от 2 до 6 об.%) термостатировались при 70°C в течение 15 мин и диспергировался со скоростью 1000 об/мин в течение 1 мин для образования обратной эмульсии [2]. Затем обратная эмульсия резко охлаждалась на ледяной бане при перемешивании со скоростью 1000 об/мин. Аналогично были получены частицы парафина, стабилизированные Span 80/Tween 80. Температура термостатирования – 80 °C, время термостатирования – 5 мин. Суммарная концентрация ПАВ составляла 5 – 15 об.%, объемное соотношение Span 80/Tween 80 было равным 0,42. На рис. 1 приведена зависимость размера парафиновых частиц от концентрации Brij 30.

При концентрациях ПАВ 2 – 4 об.% размер частиц парафина уменьшался от ~300 до 50 нм. При дальнейшем увеличении концентрации Brij 30 до 6 об.% размер частиц парафина возрастал до ~ 110 нм.

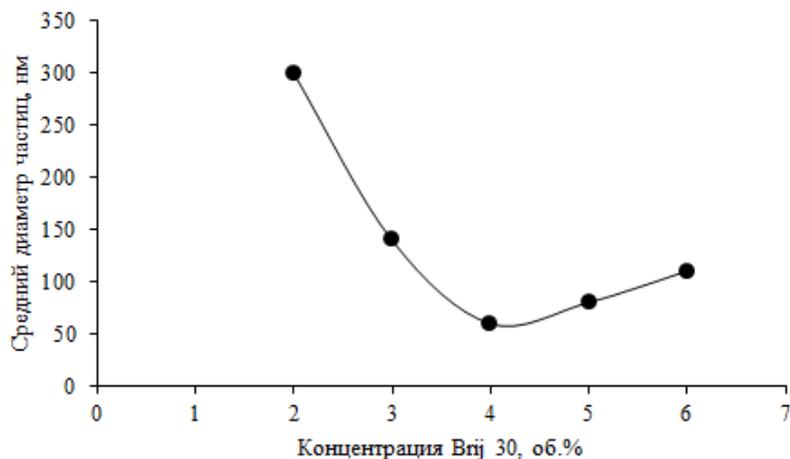


Рис. 1. Зависимость размера частиц парафина от концентрации Всп 30.

При стабилизации частиц парафина Span 80/Tween 80 при низких суммарных- концентрациях ПАВ распределение частиц парафина было бимодальным: в суспензии присутствовали как частицы парафина, так и их агрегаты, причем содержание агрегатов было выше. С увеличением концентрации ПАВ количество агрегатов снижалось, и при 10 об.% ПАВ агрегации наночастиц парафина не происходило.

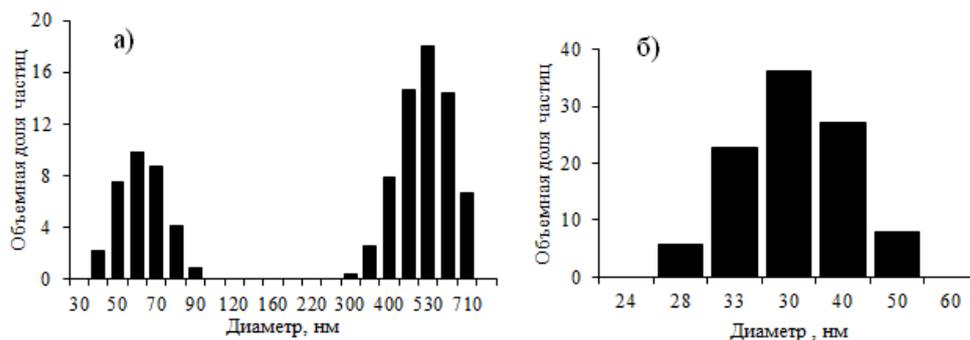


Рис. 2. Распределение по размерам частиц парафина при суммарном содержании Span 80 и Tween 80: а) 7 об.%, б) 10 об.%.

На рис. 3 приведена зависимость размера наночастиц парафина от суммарной концентрации Span 80/Tween 80.

При увеличении концентрации ПАВ до 10 об.% возрастала степень заполнения адсорбционного слоя молекулами ПАВ, что препятствовало коалесценции капель дисперсной фазы до затвердевания. Поэтому средний размер наночастиц снижался от ~ 100 до 40 нм.

Увеличение размера частиц при более высоких концентрациях ПАВ может быть обусловлено меньшей устойчивостью парафиновых эмульсий к коалесценции из-за растворения избыточного количества ПАВ в дисперсионной среде.

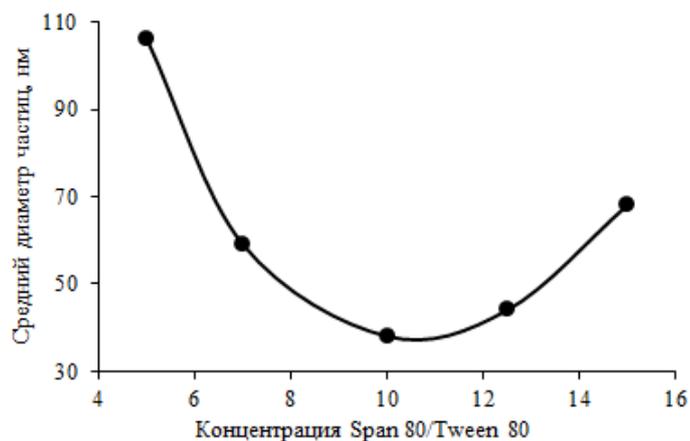


Рис. 3. Зависимость размера наночастиц парафина от концентрации Span 80/Tween 80.

Таким образом, установлено, что при использовании метода температурной инверсии могут быть получены суспензии наночастиц парафина, стабилизированных Brij 30, размером 30 нм. При стабилизации смесью Span 80 и Tween 80 диаметр наночастиц 40 нм. Полученные наночастицы перспективны для дальнейшего исследования в качестве средств доставки лекарственных веществ.

Литература

1. М.У. Koroleva, Т.У. Nagovitsina, D.A. Bydanov, O.S. Gorbachevski Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. 2016. Vol. 2. P. 233 – 239.
2. Королева М.Ю., Наговицына Т.Ю., Быданов Д.А., Юртов Е.В. Прямые наноземульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38. № 4. С. 119-125.

Сведения об авторах

Аистова Анна Андреевна,

студентка 4 курса, кафедра наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Новопольцева Татьяна Сергеевна,

магистрант 1 года обучения, кафедра наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Горбачевский Олег Станиславович,

аспирант 2 года обучения, кафедра наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
Эл. почта: osgorbachevski@gmail.com

Королёва Марина Юрьевна,

д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
m.yu.kor@gmail.com

А. А. Антонов

ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ РАСТВОРИМОСТИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ ЧЕРЕЗ ФУНКЦИИ И ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ

Аннотация

В настоящее время для получения кристаллических веществ, разделения смесей на отдельные компоненты или фракции, концентрирования компонентов всё более широкое применение находят методы, связанные с использованием сверхкритических флюидных растворителей (СКФ). Для направленного синтеза соединений, а тем более, для получения кристаллов определённой морфологии необходима оценка растворимости этих соединений и их прекурсоров в СКФ. В данной работе предпринята попытка выражения растворимости через функции состояния (G, H, μ), для которых доступна приблизительная оценка, и параметры состояния (P, T), что позволяет находить условия растворения в СКФ малоизученных и ещё не синтезированных соединений, для которых не определены значения активности, давления насыщенного пара, фугитивности.

Ключевые слова:

сверхкритический флюид, термодинамика растворения, кристаллизация, растворимость, условия синтеза, Си-апатит.

A. A. Antonov

EXPRESSION FOR SOLUBILITY IN SUPERCRITICAL FLUIDS FROM STATE FUNCTIONS AND STATE PARAMETERS

Abstract

Nowadays methods using supercritical fluid solvents are wide-applied for producing of crystalline substances, separating of mixtures into components or fractions, concentration of components, etc. For directed synthesis of compounds and even more for producing crystals of with a certain morphology, knowledge about solubility of the compounds and their precursors in supercritical fluid solvents is necessary. This article contains information about our attempt to obtain an expression for solubility through parameters of state (P, T) and state functions (G, H, μ), which can be calculated approximately. The result may be useful to predict the conditions of dissolutions of poorly studied compounds, haven't measured values of activity, vapor pressure and fugacity.

Keywords:

supercritical fluid solvent, thermodynamics of dissolution, crystallization, solubility, synthesis conditions, Cu-apatite.

С ростом мирового потребления, промышленного производства, с развитием наукоёмких производств, с ростом техногенного воздействия на окружающую среду связан и неуклонный рост потребности человечества в новых функциональных материалах с теми или иными свойствами. Направленное получение соединений с заданными свойствами является фундаментальной задачей химии на протяжении столетий с самого момента её появления.

В настоящее время в природе обнаружено множество соединений, обладающих полезными свойствами. Очень часто они не образуют залежей, что исключает их промышленную добычу. Между тем, при получении синтетических аналогов зачастую возникают затруднения ввиду того что формирование минералов происходило на протяжении длительного времени и в жёстких условиях, кроме того, нельзя исключать и синергетического эффекта.

Так, в 2010 г. в нефелиновых сиенитах Хибинского массива В. Н. Яковенчуком с соавторами было обнаружен Sr-аналог сподиозита, $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ [1]. Реакция его образования из твёрдых диспергированных прекурсоров при атмосферном давлении и стехиометрическом соотношении компонентов имеет большой изобарно-изотермический потенциал (меньшее химическое сродство в начальный момент времени), чем $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ или даже POF_3 , в результате чего преимущественно образуется $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Для получения подобных $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ веществ (за исключением соединений Mg) необходимы особые условия, – при этом, наличие требований к внешней структуре продукта многократно усложняет задачу.

Синергетический эффект при протекании нескольких сопряжённых процессов был нами использован для получения соединения, состав которого может отображён в виде формулы $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, – аналога минерала самплеита. Несмотря на очевидное преимущество данного метода – возможность проведения процесса при сравнительно невысокой температуре и атмосферном давлении, – очевидны и его недостатки, исключающие применение для получения чистого вещества:

- примесь побочных продуктов, образующихся в результате сопряжённого процесса;

- наличие границы раздела фаз. В случае гетерогенного твёрдофазного процесса химическое сродство зависит от площади границы раздела, которую можно оценить лишь приблизительно и только в начальный момент времени. С началом реакции исчезает возможность оценки площади межфазной поверхности, а с ней и возможность предсказать дальнейшее поведение системы.

Как известно, растворяющая способность вещества многократно возрастает, если при соответствующем объёме системы на него действуют температура и давление, значения которых таковы, что вещество оказывается в состоянии с координатой, лежащей за пределами критической точки на фазовой диаграмме.

Важнейшим моментом при использовании этого способа получения кристаллических веществ является оценка растворимости реагентов, интермедиатов и целевого продукта. Морфология последнего определяется, в основном, его растворимостью. Если целевой продукт не растворим при данных условиях, неизбежно получается его мелкодисперсная форма. Зная растворимость, можно разделять продукты синтеза дробным осаждением.

Опубликованные в открытых источниках [2, 3 и др.] выражения для растворимости в сверхкритических флюидах получены эмпирически, а значит, не могут быть обобщены на различные системы и широкий диапазон условий, то есть, применимы только в узком интервале параметров состояния и только к тем системам, при анализе поведения которых получены.

Чтобы получить выражение для растворимости, воспользуемся определением состояния равновесия с позиции второго начала термодинамики, – в этом состоянии химическое сродство системы равно нулю. Это условие выполняется, когда химические потенциалы раствора ($\mu^{\text{P-pa}}$) и растворяемого компонента (μ^{TB}) равны между собой:

$$\mu^{\text{P-pa}} = \mu^{\text{TB}} \quad (1)$$

Далее, из уравнений Гиббса-Гельмгольца и Гиббса-Дюгема, считая, что энтальпия не зависит от P и T (первое приближение), нетрудно показать, что:

$$\mu^0(P, T) = \frac{T}{T_0} \mu(P_0, T_0) + \tilde{H} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP \quad (2)$$

Представив химический потенциал раствора как сумму химических потенциалов растворённого вещества в жидкой фазе (μ_1) и чистого растворителя (μ_2), и считая раствор совершенным, можно записать:

$$\mu^{p-pa} = \mu_1 + \mu_2 \quad (3)$$

$$\mu(P, T) = \mu^0(P, T) + RT \ln x_i \quad (4)$$

где x_i -мольная доля компонента раствора.

Подставляя (2), (3) и (4) в (1) и представляя функции состояния раствора с использованием цикла Борна-Габера (рис. 1), получим выражение, связывающее растворимость вещества (S), выраженную в мольных долях, с функциями состояния: химическим потенциалом, изобарно-изотермическим потенциалом, энтальпией; и параметрами состояния: давлением и температурой.

$$\frac{T}{T_0} (\mu_{02} - \Delta G_{реш} + \Delta G_s) + \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) (\tilde{H}_2 - \Delta H_{реш} + \Delta H_s) + \int_{P_0}^P V_m^p dP + RT \ln S(1 - S) = 0 \quad (5)$$

где $P_0=101325$ Па; $T_0=298$ К;

$\mu_{02}=\Delta_f G_{298}^0$ (растворителя) – химический потенциал растворителя при стандартных условиях;

$\Delta G_{реш}$ и ΔG_s ; $\Delta H_{реш}$ и ΔH_s - изобарно-изотермические потенциалы и энтальпии образования кристаллической решётки вещества и сольватации соответственно;

\tilde{H}_2 – парциальная молярная энтальпия образования растворителя в условиях эксперимента.

Необходимо отметить, что растворы электролитов проявляют значительные отклонения от идеальности даже при небольших концентрациях, и выражение (4) для них не выполняется. Такие соединения, как правило, хорошо растворимы при обычных условиях, и необходимости в применении СКФ для получения их кристаллов нет.

Окончательный вид выражения (5) зависит от выбора уравнения состояния растворителя. В своих расчётах мы пользовались вириальным уравнением состояния Камерлинг-Онесса, ограничившись вторым вириальным коэффициентом, аналитическое выражение для которого получено аппроксимацией данных из [4,5,6,7] в виде полинома шестой степени:

$$B(T) = -2 \cdot 10^{-18} T^6 + 6 \cdot 10^{-15} T^5 - 9 \cdot 10^{-12} T^4 + 7 \cdot 10^{-9} T^3 - 3 \cdot 10^{-6} T^2 + +7 \cdot 10^{-4} T - 0,0676$$

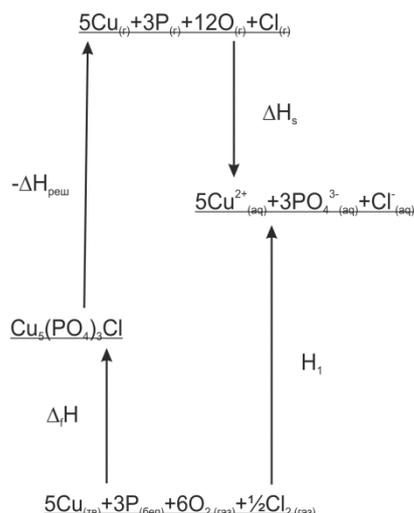


Рисунок 1 - Термодинамический цикл для $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. Значения энергий ионизации и сродства к электрону не учтены ввиду чрезвычайно малых их значений (порядка 10^{-16} Дж/ моль), - точность определения функций состояния значительно ниже.

Дальнейшие расчёты проводились с использованием системы компьютерной алгебры *Math*. Выражение для растворимости после указанных подстановок и интегрирования принимает чрезвычайно громоздкий вид, и приводить его здесь бессмысленно. Вместо этого приводим графическую зависимость растворимости $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ в сверхкритической воде от давления и температуры (рис. 2), построенную с допущением, что $\Delta G_{\text{реш}}$ и $\Delta G_{\text{с}}$, $\Delta H_{\text{реш}}$ и $\Delta H_{\text{с}}$ от температуры и давления не зависят.

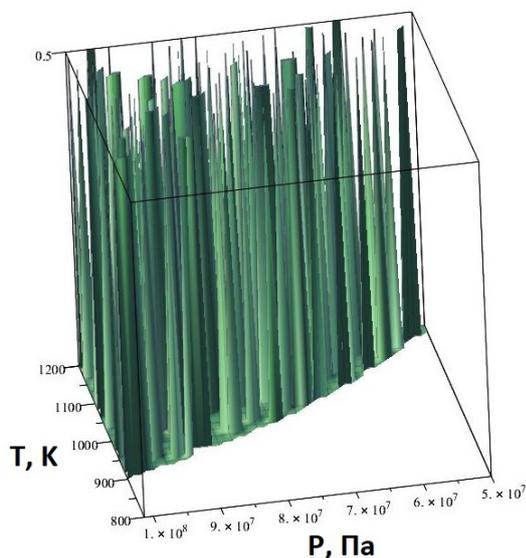


Рисунок 2 - Зависимость растворимости $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ в сверхкритической воде от давления и температуры

Как видно, значение S не определено при низких давлениях и температурах. При более высоких P и T значение S неустойчиво, но полученного результата достаточно для оценки условий растворения $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. По расчётным данным, кристаллы этого соединения могут быть получены при растворении его в воде, находящейся при $T \gg T_k$.

Несмотря на очевидные плюсы получения кристаллических материалов с использованием флюидных растворителей, экспериментатор очень часто лишён возможности отслеживать ход процесса *in situ*. Результат можно увидеть только по истечении времени, запланированного на эксперимент, и он далеко не всегда соответствует ожиданиям. Эмпирический метод проб и ошибок зачастую неэффективен и требует существенных временных затрат. В данном случае неэффективны и статистические методы планирования эксперимента ввиду невозможности количественного выражения результатов.

Предложенный термодинамический подход может быть применён для оценки растворимости и условий растворения различных веществ, в том числе, ещё не синтезированных, в широком интервале температур и давлений, в различных растворителях.

Благодарности

Автор выражает признательность Я. А. Пахомовскому, В. Н. Яковенчуку (ГИ КНЦ РАН), В. Я. Кузнецову (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Т. Л. Паникоровскому (СПбГУ) за помощь в исследованиях, Г. Ю. Иванюку за общее руководство.

Литература

1. Yakovenchuk V. N., Selivanova E. A., Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Ya. A., Korchak Ju. A. Strontiofluorite, SrF_2 , a new mineral species from the Khibiny massif, Kola peninsula, Russia. // *The Canadian Mineralogist*. Vol. 48, 2010. P. 1017–1022.
2. Johnston K. P., Peck D. G., S. Kim Modeling supercritical mixtures: How predictive is it? // *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 28, 1989. P. 1115-1125.
3. Ekart M. P. *Supercritical fluid technology: Reviews in modern theory and applications.*: CRC Press, 1991. 593 p.
4. Ramazanova A. E. Measurements of the properties and virial coefficients of pure water, methane, n-hexane, n-octane, benzene and of their aqueous mixtures in the supercritical region // *Chemical Thermodynamics* Vol. 28, 1996. P. 1037-1057.
5. Ramazanova A. E. PVTx-Properties and virial coefficients of the water-h-hexane system // *Phys. Chem. Ber. Bunsen-Ges.* Vol. 98, 1994. P. 1596-1600.
6. Ramazanova A. E. Volumetric properties and virial coefficients of water+methane // *Chemical Thermodynamics* Vol. 25, 1993. P. 249-259.
7. Williamson A. G. Isothermal liquid-vapor equilibria for system methanol-water // *Chemical and engineering data* Vol. 21, 1976. P. 196-199.

Сведения об авторе

Антонов Андрей Александрович,

магистр 2 курса, Апатитский филиал ФГБОУ ВО Мурманский государственный технический университет

Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а

Эл. почта: z8906290@yandex.ru

А. В. Артемьев

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ-ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

Аннотация

Рассмотрена возможность очистки технологических вод предприятия с помощью флокулянтов. Предлагается использование водорастворимых высокомолекулярных соединений. Наиболее эффективными реагентами для подготовки технологических вод апатит-нефелиновой обогатительной фабрики являются анионные флокулянты с большой степенью ионности, такие как AN 934 SH или AN 956 SH.

Ключевые слова:

технологические воды, водоподготовка, флокулянты.

A.V. Artem`ev

SELECTION OF OPTIMUM REAGENTS-FLOCCULANTS AT THE PREPARATION OF TECHNOLOGICAL WATER OF THE CONCENTRATING FACTORY

Abstract

The possibility of cleaning technological water with the help of flocculants is considered. The use of water-soluble high-molecular compounds is suggested. The most effective reagents for preparation of technological waters of apatite-nepheline concentrating plant are anionic flocculants with a high degree of ionicity, such as AN 934 SH or AN 956 SH.

Keywords:

technological water, water treatment, flocculants.

Рациональное использование водных ресурсов и предотвращение загрязнения естественных водоемов промышленными сточными водами являются важнейшими и наиболее актуальными проблемами практически для всех горно-обогатительных предприятий. Решение этих проблем – применение оборотного водоснабжения. Однако наряду с неоспоримыми преимуществами, внедрение оборотного водоснабжения на обогатительных фабриках имеет ряд проблем, оказывающих отрицательное влияние на технологический процесс. При использовании оборотных вод для флотации апатит-нефелиновых Хибинского массива особую роль играет ионный состав воды. Этот состав определяется реагентами, применяемыми при флотации, растворимостью минералов в технологических процессах и химическими реакциями, происходящими в хвостохранилищах. Например, при внедрении оборотного водоснабжения на АНОФ-2 уже при 45 %-ном водообороте было отмечено накопление ионов SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и их отрицательное влияние на флотацию. Практически это выжалось в снижении селективности действия реагентов-собирателей, снижении скорости флотации, увеличении пенообразования, изменении структуры пены и повышении ее устойчивости, что приводило к существенному снижению технологических показателей флотации и обезвоживания [1].

Установлено, что основными компонентами оборотной воды являются катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Na^+ и анионы Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SiO_3^{2-} , а также шламы и органические компоненты [1].

Для очистки технологических вод с целью их дальнейшего применения на обогатительных фабриках используют хвостохранилища, где происходит осветление воды под действием гравитационных сил. Однако, для достижения равновесия процессов, протекающих в хвостохранилище, требуется значительное время и объемы пруда отстойника.

В настоящее время большой интерес для горнопромышленных предприятий представляет повышение технологической эффективности и экологической безопасности переработки руд за счет вовлечения в процесс предварительно очищенных технологических вод обогатительной фабрики без сброса их в хвостохранилище. Технологические воды обогатительного производства, которые могут быть использованы в процессе внутризаводского водооборота (скрубберная вода, слив сгустителя концентрата) характеризуются высоким содержанием взвешенных веществ и водорастворимых солей, оказывающих негативное влияние на флотационный процесс.

Как показала практика работы предприятий, из всех компонентов оборотных вод наибольшее влияние на изменение поверхностных свойств минералов, входящих в состав апатит-нефелиновых руд, оказывают взвешенные вещества и катионы Ca^{2+} . Минералогический анализ взвешенных веществ из оборотной воды АНОФ-2 показал [2], что они представлены полевыми шпатами и нефелином (до 40 %), гидрослюдами (до 43%), апатитом (до 6%), эгирином, титаномагнетитом и сфеном (до 15%). Крупность взвешенных веществ, обычно, находится в диапазоне 0,1-300 мкм, т.е. от грубодисперсных до коллоидных частиц. Отрицательное воздействие шламов на процесс флотации заключается в сорбции на себя собирателя, изменении ионного состава пульпы и загрязнении апатитового концентрата за счет механического выноса шламов в пену [3]. Изучение влияния катионов Ca^{2+} на флотацию апатита показало, что они взаимодействуют с мылами жирных кислот с образованием труднорастворимых солей в виде коллоидно-дисперсных образований, снижают ККМ собирателей. При флотации они активируют поверхность минералов, вызывая нарушение селективности процесса, и приводят к ухудшению качества концентрата [4].

Выполненными ранее работами доказано, что предельное значение содержания катионов кальция во флотационной воде не должно превышать 20 мг/л [5]. По опыту работы обогатительных фабрик, перерабатывающих апатит-нефелиновые руды, оптимальное количество взвешенных - до 900 мг/л.

Очевидно, что для вовлечения в процесс слива сгустителя апатитового концентрата и скрубберной воды требуется дополнительная их очистка с целью уменьшить содержание ионов кальция и взвешенных веществ. В настоящей статье рассмотрена возможность очистки технологических вод предприятия с помощью флокулянтов с целью дальнейшего использования этих вод при флотации без длительного отстаивания в хвостохранилище.

Для решения поставленной задачи предлагается использование водорастворимых высокомолекулярных соединений, среди которых наиболее распространенными и универсальными являются полиакриламидные флокулянты. В настоящее время предлагается обширный ассортимент флокулянтов, отличающихся молекулярной массой, природой и количеством ионогенных групп, товарной формой. Изучение закономерностей процессов, протекающих в коллоидно-дисперсной системе под действием флокулянтов,

позволит сделать выбор наиболее эффективного реагента для подготовки технологических фабричных вод к флотации.

Флокулирующую активность исследуемых полимерных реагентов определяли на «модельных» и реальных дисперсных системах. В качестве модельной системы использовали суспензию тонкодисперсных частиц апатитового концентрата с содержанием дисперсной фазы 2%, приготовленной на дистиллированной и оборотной воде. Для приготовления суспензии использовали апатитовый концентрат (крупность минус 0,071 мм), с содержанием P_2O_5 39,34 %.

На первом этапе исследований проведена оценка эффективности действия различных органических флокулянтов. Были рассмотрены реагенты фирмы SNF, представляющие собой полиакриламиды высокой молекулярной массы с различной степенью ионности (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика реагентов-флокулянтов

Класс реагентов	Наименование	Степень ионности	Молекулярная масса
Анионные флокулянты	AN 956 SH	высокая, 50%	$(13,4-16,1) \cdot 10^6$
	AN 934 SH	высокая, 30 %моль	$(13,8-16,75) \cdot 10^6$
	AN 923 SH	средняя, 20%	$(12,2-14,1) \cdot 10^6$
	AN 910 SH	очень низкая, 10%	$(11,6-13,75) \cdot 10^6$
Катионные флокулянты	FO 4700 SH	Высокая, 70%	$(4,9-7,25) \cdot 10^6$
	FO 4400 SH	Средняя, 30%	$(5,0-7,55) \cdot 10^6$
	FO 4240 SH	Низкая, 16%	$(6,2-8,25) \cdot 10^6$
Неионогенные флокулянты	FA 920 SH	-	$(8,64-11,53) \cdot 10^6$

Для изучения влияния степени ионности на флокуляцию тонкодисперсных частиц апатитового концентрата получены концентрационные и кинетические зависимости степени осветления «модельной» суспензии апатитового концентрата в оборотной воде для ряда катионных, анионных и неионогенного флокулянтов. Полученные данные показали, что анионные флокулянты более эффективны по своему действию – для достижения равных показателей по осветлению воды требуются намного меньшие расходы анионного флокулянта. В большей степени преимущество анионного флокулянта проявляется на первых минутах осветления (рисунок 1). Среди анионных флокулянтов большей эффективностью характеризуется реагент AN 956 SH с большей степенью ионности – 50%.

Для более эффективного флокулянта 956 получена зависимость его флокулирующей способности от pH раствора (рисунок 2). Полученные результаты показывают, что с повышением pH степень осветления воды увеличивается и наиболее оптимальное значение равно 11.

Очевидно, что эффективность работы флокулянта зависит от поверхностных свойств твердой фазы дисперсной системы. Основным компонентом твердой фазы «модельной» суспензии является апатит. Известно, что на поверхности апатита в щелочной области pH реализуется следующая схема ионизации поверхностного слоя (рисунок 3).

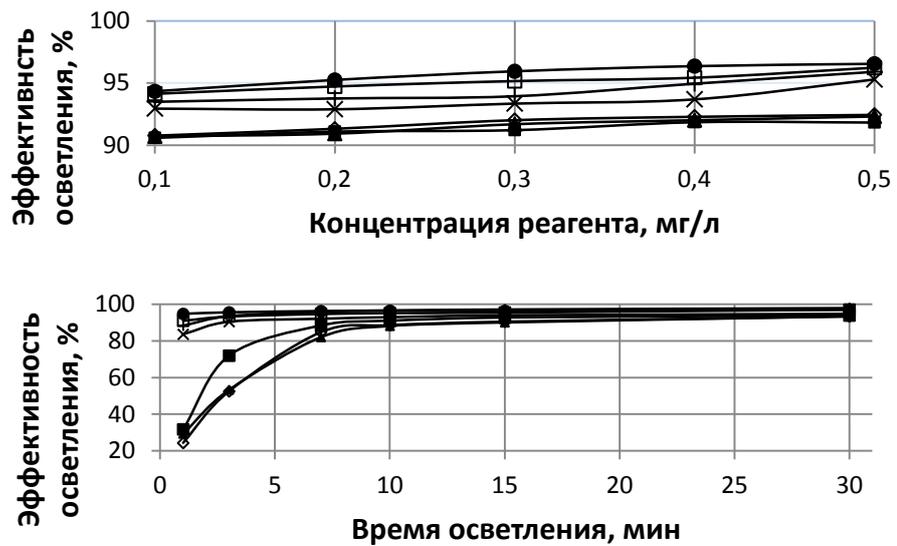


Рисунок 1 - Концентрационные и кинетические зависимости степени осветления модельной суспензии апатитового концентрата в оборотной воде для ряда катионных, анионных и неионогенного флокулянтов: 1- AN 956 SH - ●; 2 - AN 923 SH - □; 3 - FA 920 SH +; 4 - AN 910 SH - x; 5- FO 4400 SH - ■; 6- FO 4700 SH - ▲; 7- FO 4240 SH - ◇.

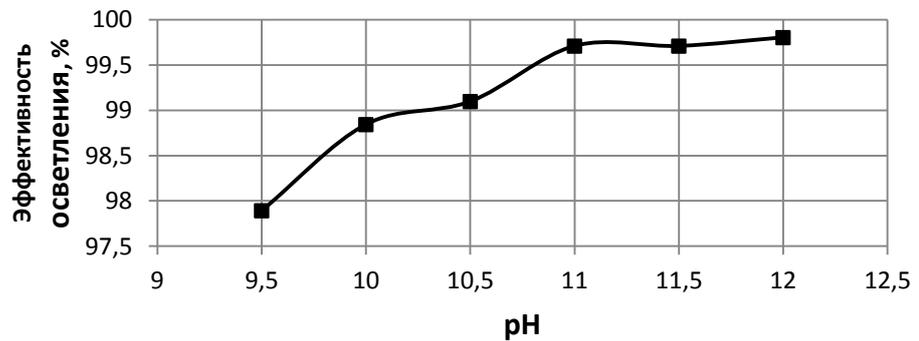


Рисунок 2 – Зависимость флокулирующей способности AN 956 SH от pH раствора

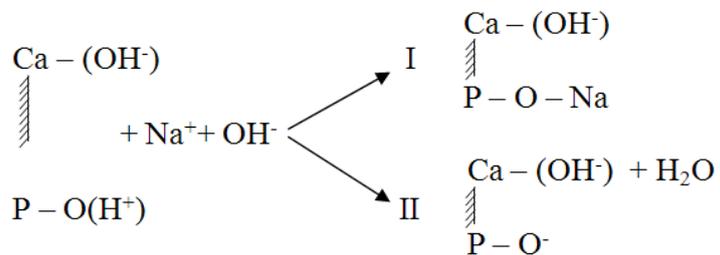


Рисунок 3 - Схема ионизации поверхности апатита в щелочной среде.

При рН больше 9 на поверхности апатита адсорбируются ионы OH^- и CO_3^{2-} и образуются нерастворимые карбонат и гидроксид кальция с дробными валентностями. На поверхности образуется избыточный отрицательный заряд [6]. Наличие центров $\text{Ca} - \text{OH}$ создает предпосылки для благоприятного взаимодействия анионного флокулянта с поверхностью тонкодисперсных частиц апатита. Анионоактивный флокулянт закрепляется на поверхности частиц, вытесняя OH^- группы по комплексу $\text{Ca} - (\text{OH}^-)$.

Несмотря на то, что анионный флокулянт содержит отрицательно заряженные карбоксильные группы, сколь-либо заметного снижения содержания ионов кальция в воде не происходит. Так, при исходном содержании в одном из исследуемых образцов воды Ca^{2+} 25,1 мг/л, применение флокулянта 956 обеспечивает снижение ионов кальция до 24,5 мг/л.

Известно, что при рН больше 11 из раствора выпадают нерастворимые гидроксиды кальция. Поэтому для снижения содержания ионов кальция, а также учитывая, что оптимальное значение рН для флокуляции равно 11 (рисунок 2), предложено проводить флокуляцию тонкодисперсных частиц после предварительного добавления к суспензии гидроксида натрия. В таблице 2 представлены результаты влияния рН на содержание ионов Ca^{2+} в растворе.

Таблица 2 - Влияние рН на содержание ионов Ca^{2+} в растворе.

Значение рН	Ca^{2+}
6,25	53,8
9,5	24,9
10	7,55
10,5	3,8
11	2,2

Оценку влияния выбранного флокулянта и способа водоподготовки на реальную дисперсную систему проводили на смеси оборотной, скрубберной воды и слива сгустителя апатитового концентрата, взятых в соотношении 23:40:37 % соответственно. Состав компонентов реальной дисперсной системы по Ca^{2+} и взвешенным частицам представлен в таблице 3. Снижение ионов кальция добивались добавлением гидроксида натрия до рН=11. Параллельно с реагентом 956 испытывали флокулянт 934, также характеризующийся высокой степенью ионности и близкой молекулярной массой. Результаты данных исследований показаны в таблице 4.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы. Наиболее эффективными реагентами для подготовки технологических вод апатит-нефелиновой обогатительной фабрики являются анионные флокулянты с большой степенью ионности, такие как AN 934 SH или AN 956 SH. Предпосылки для благоприятного взаимодействия именно такого типа флокулянтов с поверхностью тонкодисперсных частиц, представленных, в основном, апатитом, создаются за счет поверхностных особенностей данного минерала в щелочной среде.

Таблица 3 – Характеристика слива сгустителя, скрубберной и оборотной вод и смеси на их основе.

Компонент	Содержание Ca^{2+} , мг/л	Содержание взвешенных веществ, г/л
Слив сгустителя	52,2	27,363
Скрубберная вода	11,7	0,728
Оборотная вода	13,2	0,853
Смешанная вода	27,03	10,63

Таблица 4 – Результаты очистки реальной дисперсной системы с помощью AN 956 SH и AN 934 SH при pH - 11

Реагент	Расход, мг/л	pH	Содержание взвешенных веществ, г/л
AN 956	0,1	11	0,107
AN 956	0,2	11	0,078
AN 934	0,1	11	0,145
AN 934	0,2	11	0,117

В работе показано, что с помощью флокулянтов возможно снижение содержания основных, негативно влияющих компонентов технологических вод, до значений, не оказывающих влияние на процесс флотации апатит-нефелиновых руд. Технология водоподготовки технологических вод обогатительного производства с помощью флокулянтов оптимального состава обеспечит возможность вовлечения в производственный процесс технологических вод, исключая при этом их сброс в хвостохранилище. Внедрение такой технологии позволит сократить площади, занимаемые отходами производства, тем самым снизит экологическую нагрузку на окружающую среду.

Автор выражает признательность коллективу лаборатории № 29 ГОИ КНЦ РАН за оказанную помощь при проведении данных исследований и лично Митрофановой Г.В. за ценные советы при планировании исследования и рекомендации по оформлению статьи.

Литература

1. Голованов В.Г., Петровский А.А., Брыляков Ю.Е., Внедрение оборотного водоснабжения на АНОФ-2 // Горный журнал. – 1999. - № 9. – С. 48-50.
2. Малинская И.С., Бачева Е.Д. Исследование особенностей селективной флотации апатита в условиях оборотного водоснабжения // Переработка окисленных руд. – М.: Наука, 1985. – С. 205-211
3. Классен В.И., Розанова О.А. Влияние тонких шламов и жидкого стекла на флотацию апатита // Химическая промышленность. – 1953. - № 8. – С. 23-28
4. Голованов Г.А. Флотация кольских апатитсодержащих руд. – М.: Химия, 1976. – 216 с.
5. Гершенкоп А.Ш., Мухина Т.Н., Артемьев А.В. Особенности минералогического состава апатит-нефелиновых руд месторождения Олений ручей и их влияние на показатели обогащения // Обогащение руд, №3, 2014, с. 33-36
6. Алейников Н.А., Герман Т.П. Поверхностные свойства апатита в растворах электролитов // Труды V научно-технической сессии института Механообр. – Ленинград, 1967. – Т.1. – С. 500-510.

Сведения об авторе

Артемьев Александр Васильевич,

младший научный сотрудник, Горный институт Кольского научного центра РАН
Россия, 184209, Апатиты, ул. Ферсмана, 24.

Эл. почта: sashaartemev2009@yandex.ru

УДК 543.51, 543.067.2

Е. А. Базарова, А. И. Новиков, С. В. Дрогобужская

АНАЛИЗ БАДДЕЛЕИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Аннотация

Разработаны методики определения примесных элементов в бадделеитовом концентрате методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после микроволнового кислотного разложения и сплавления с метаборатом лития. Для проверки правильности использованы стандартные образцы геологических пород. Предложены условия и подходы для анализа бадделеитового концентрата методом ИСП МС в сочетании с лазерным пробоотбором.

Ключевые слова:

масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, лазерная абляция, бадделеитовый концентрат, примесные элементы.

E. A. Basarova, A. I. Novikov, S. V. Drogobuzhskaya

ANALYSIS OF BADDELEITE CONCENTRATE BY MASS-SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

Abstract

The proposed method for the determination of trace elements in baddeleite concentrate by mass spectrometry with inductively coupled plasma after microwave acid decomposition and fusion with lithium metaborate. Was used standard geological rock samples for validation. The proposed conditions and approaches to the analysis of baddeleyite concentrate by LA-ICP-MS.

Keywords:

mass-spectrometry with inductively coupled plasma, laser ablation, baddeleite concentrate, impurity elements.

Все возрастающие требования к аналитическому контролю, в первую очередь элементного состава конечных продуктов, а также полупродуктов и исходных веществ, влечет за собой необходимость разработки новых методик и совершенствование существующих. Определение большого числа примесных элементов в материалах с низким пределом обнаружения и хорошими метрологическими характеристиками без проведения операции отделения матрицы является основной задачей. Поэтому перспективно применение современного метода анализа масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) для решения подобных задач. К преимуществам метода можно отнести возможность в одном эксперименте регистрировать а, при наличии набора стандартных образцов состава, определять содержание практически всех элементов с высокой степенью точности за короткое время, низкие пределы обнаружения, относительную доступность приборов низкого разрешения, высокую производительность, сравнительно низкую стоимость элементоопределения. ИСП МС позволяет работать как с жидкими, так и твердыми образцами. В настоящее время большинство методик предполагает первый вариант метода. Введение твердых образцов в прибор возможно с помощью лазерного испарителя. Использование лазерной абляции для пробоотбора в сочетании с масс-спектрометрией (ЛА ИСП МС) позволяет избежать проблем,

связанных с переводом исследуемых образцов в раствор. Отбор пробы посредством испарения лазером даёт возможность минимизировать загрязнения, устранить или снизить, по сравнению с растворами, полиатомные наложения, возникающие при анализе методом ИСП МС. Метод ЛА ИСП МС широко распространен в зарубежной практике, но редко используется в российских лабораториях, поэтому актуальным является развитие и более широкое внедрение этого метода в практику российских лабораторий.

Задачами настоящей работы являются разработка методики анализа микрокомпонентов в бадделеитовом концентрате методом ИСП МС и отработка условий и подходов для анализа бадделеитового концентрата методом ИСП МС в сочетании с лазерным пробоотбором.

Бадделеитовый концентрат является сырьём для получения диоксида циркония, используемого в разных областях, в том числе для производства конструкционной керамики, для производства огнеупорных, абразивных и других материалов, поэтому немаловажным становится определение большего числа микрокомпонентов в данном объекте.

Материал и методика исследований

Единственным в мире производителем бадделеитового концентрата на сегодняшний день является ОАО «Ковдорский ГОК», который выпускает следующие марки: «ПБ-ХОМ»; «ПБ-ХО»; «ПБ-0» и «ПБ-1». В таблице 1 приведены основные примеси, контролирующиеся в данном объекте согласно Техническим условиям. Для работы использовали образцы всех марок, тонкоизмельченные, с размером зерен до 40 мкм и < 2 мкм (до 50 % от общего числа) и образцы с размером частиц < 74 мкм с маркировкой 7 и 12.

Таблица 1 - Допустимые концентрации основных и примесных элементов в бадделеитовом концентрате

Содержание оксидов, %	Норматив для марок, ТУ 1762-003-001-86759-2000			
	ПБ-ХОМ	ПБ-О1	ПБ-О	ПБ-1
ZrO ₂ + HfO ₂	99,3	99,3	98,5	98,0
SiO ₂	0,4	0,4	0,4	0,7
Fe ₂ O ₃	0,09	0,09	0,1	0,15
TiO ₂	0,1	0,1	0,13	0,3
Al ₂ O ₃	0,015	0,015	—	—
CaO	0,1	0,1	—	—
MgO	0,1	0,1	—	—

Для работы использовали очищенные концентрированные кислоты HF, HCl и HNO₃, метаборат лития, синтезированный из Li₂CO₃ и H₃BO₃ квалификации ос.ч., 2 % - ный раствор пластификатора. Кислотное разложение проводили в стеклоглеродных тиглях с помощью плиты нагревательной LOIP LH-302, сплавление образцов - в муфельной печи МП- 2у в платиновых тиглях, автоклавное разложение - с помощью микроволновой автоклавной системы BERGHOF MWS-4 с автоклавами DAK 100 с возможностью нагрева до 210 °С и предельным давлением 100 атм. Растворы переводили в полипропиленовые пробирки вместимостью 50 мл, до метки доводили 2 %-ным раствором HNO₃. Для прямого ввода образцов использовали лазерный

испаритель UP-266 MACRO (New Wave Research, Великобритания) с лазером на основе алюмо-иттриевого граната YAG:Nd (длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе до 20 Дж/см², частота повторения импульсов 1–10 Гц, диаметр пятна абляции 20–780 мкм, длительность импульса 4 нс). Параметры полученных линий прожигов исследовали с применением микроскопа LEICA OM 2500 P с камерой LEICA DFC 290. Элементный анализ проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США).

Для проверки правильности методики, а также в качестве объектов для исследования использовали государственные стандартные образцы ГСО 4318-88 (ДВБ - магматической породы - андезибазальта двупироксенового), ГСО 8670-2005 (СГД-2А - горной породы «габбро эссекитовое»), ГСО 8671-2005 (СТ-2А - горной породы «трапп»), ГСО 2463-82 (АР - состава апатита), ГСО 10135-2012 (СГ-4 - горной породы субщелочной гранит), ГСО 104-71 (СВТ-6 - концентрата тантало-ниобиевого), ГСО 1121-77 (руды золотосодержащей), ГСО 1783-89П (шлака доменного). При выборе руководствовались наличием аттестованных данных о массовой доли интересующих элементов в этих стандартах.

Результаты и их обсуждение

Определение элементного состава образца методом ИСП МС предполагает переводение пробы в раствор. Растворение образцов проводили несколькими способами: кислотное - в закрытых автоклавных системах, кислотное - в открытых системах и сплавление с метаборатом лития с последующим кислотным выщелачиванием.

Автоклавное микроволновое разложение проводили в смеси кислот HF, HCl и HNO₃ в автоклавах ДАК-100 при максимальной температуре 210°C в течение 90 мин. Данный способ разложения использовали при определении ряда нормируемых и других примесных элементов в бадделеитовом концентрате. В таблице 2 приведены результаты для образцов 7 и 12 и данные, полученные в лаборатории Ковдорского ГОКа. Ввиду отсутствия государственных стандартных образцов бадделеитового концентрата, для оценки правильности разработанной методики использовали ГСО руд и горных пород: ГСО 1121-77, ГСО 4318-88, ГСО 104-71, ГСО 1783-89П, ГСО 8670-2005, ГСО 8671-2005, ГСО 2463-82, ГСО 10135-2012. Сопоставление полученных нами данных и данных КГОК позволили провести межлабораторные сличения (табл.2).

Кислотное разложение в открытых системах (стеклоуглеродных тиглях) проводили смесью кислот HF, HCl и HNO₃ на электрической плитке в течение нескольких часов, однако добиться полного разложения не удалось, после переведения образцов в полипропиленовые пробирки визуально наблюдали небольшой осадок. Данный способ разложения опробован потому, что опыт кислотного разложения в закрытых системах подходит для определения примесей, нормированных согласно техническим условиям, а также ряда редких элементов, но в ряде случаев не подходит для определения редкоземельных элементов и тория. Более выигрышным вариантом является сплавление, так как при нём достигается полное вскрытие образца. Несмотря на это, оба метода достаточно длительны и трудоемки для данного объекта, так как требуется больше времени для сплавления и длителен процесс выщелачивания.

Таблица 2 - Результаты определения микропримесей (автоклавное разложение)

Образец	Лаборатория	Концентрация									
		Контролируемые параметры, %									
		Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	
7	ИХТРЭМС	0,071	0,14	0,25	0,017	0,006	0,068	0,22	0,42	0,12	
	КГОК	0,06	0,13	0,31	0,013	-	0,097	0,17	0,59	0,094	
12	ИХТРЭМС	0,072	0,17	0,24	0,021	0,032	0,060	0,27	0,33	0,098	
	КГОК	0,07	0,15	0,33	0,017	-	0,099	0,16	0,49	0,102	

Для сплавления использовали предварительно синтезированный метаборат лития, взятый в 3-х кратном избытке. Процесс вели при температуре 860°C в муфельной печи в платиновых тиглях в течение 1,5 ч, выщелачивание проводили раствором HCl (1:3).

В таблице 3 представлены результаты масс-спектрометрического определения примесных элементов в пяти образцах при разных способах разложения. Анализ данных показывает, что лучшая воспроизводимость и сходимость результатов обеспечивается после разложения методом сплавления. Для оценки правильности результатов были использованы ГСО 10135-2012 (СГ-4), ГСО 2463-82 (АР), ГСО 8670-2005 (СГД-2А), ГСО 8671-2005 (СТ-2А).

Таблица 3 – Сравнение результатов анализа микропримесей при использовании двух способов разложения (кислотное и сплавление)

Элемент	Способ разложения									
	Кислотное					Сплавление				
	образец					образец				
	РВ ХО	РВ О	РВ 1	7	12	РВ ХО	РВ О	РВ 1	7	12
Y	235.5	286.3	274.0	30.1	20.8	227.8	304.6	301.7	29.6	22.4
Mo	33.1	34.6	32.3	29.2	31.6	36.6	28.5	31.3	27.6	37.7
Nb	2229	2106	1890	1710	1323	3298	2660	2544	2534	2534
La	4.48	16.8	21.5	11.1	13.8	12.2	24.2	33.3	14.7	13.3
Ce	16.1	54.1	67.2	36.1	35.6	35.8	51.8	76.3	37.5	34.4
Pr	1.55	5.62	6.43	3.75	4.40	3.72	5.75	7.98	4.17	3.98
Nd	5.70	20.2	23.0	13.3	15.6	8.53	20.7	28.4	15.3	14.3
Sm	1.67	3.66	4.41	2.39	2.77	2.74	3.77	5.54	2.84	2.49
Eu	1.09	1.24	1.72	1.06	0.90	1.24	1.31	1.89	1.11	0.93
Gd	2.90	2.94	4.68	2.77	1.88	2.51	3.85	5.35	3.07	2.41
Tb	0.83	0.86	0.90	0.58	0.64	1.12	0.90	1.17	0.77	0.60
Dy	8.08	5.15	6.74	5.12	3.17	7.93	5.26	6.96	4.27	2.96
Ho	2.31	1.36	1.79	1.40	0.84	2.46	1.74	1.98	1.46	1.12
Er	7.05	5.58	7.15	5.77	3.67	8.98	6.65	6.98	5.66	4.29
Tm	1.94	1.62	1.41	1.16	0.71	1.97	1.49	1.49	1.29	1.01
Yb	12.2	9.65	12.1	10.1	6.45	15.9	12.3	11.5	10.6	8.74
Lu	2.15	2.44	2.15	1.80	1.14	2.80	2.21	2.05	1.91	1.63
Ta	642	561	493	441	361	879	616	587	590	496
Th	62.5	95.6	97.1	62.0	50.9	62.9	101.2	98.8	79.5	54.1
U	311.2	470.8	462.8	406.8	216.6	322.5	481.0	440.8	411.2	218.4

Приготовление проб для ЛА ИСП МС может происходить следующим образом: во время гранулирования порошок образца уплотняется с помощью гидравлического пресса, предварительно образец смешивают с пластификатором для улучшения сцепления частиц порошка и получения стабильных гранул. В качестве пластификаторов можно использовать фенолы и полиэтилен, которые смешиваются с порошками образцов и прессуются, образуя твёрдый и стойкий однородный материал [1], органические кислоты, в частности, ванилиновую кислоту [2], порошок серебра, обладающий некоторыми преимуществами, а именно высокой прочностью получаемых гранул [3], метилметакрилат, растворённый в ацетоне и др. В литературе имеется упоминание о применении золь-гель технологии и использовании в качестве пластификатора тетраэтоксисилана [4], существуют методы приготовления без добавления пластификатора: прессование образцов с помощью металлических колец [5], сплавление с тетраборатом лития [6]. Но метод сплавления может потребовать больше времени по сравнению с простым прессованием.

В нашей работе приготовление таблетированных форм проводилось путем смешивания навески образца и 2 %-ного раствора пластификатора с последующим формованием в виде таблетки и высушиванием при температуре 100 °С в течение 1 ч [7]. Внешний вид образцов приведен на рисунке 1.



Рисунок 1 - Внешний вид приготовленных таблетированных форм

Оптимальные параметры работы ЛА были определены в предыдущей работе: мощность 75 % от максимальной, частота импульсов 9 Гц и скорость сканирования 5 мкм/с [8].

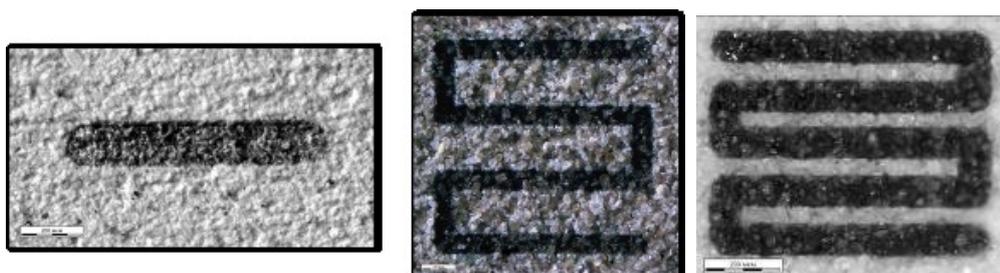


Рисунок 2 - Внешний вид сканирования образца (слева направо): в линию, в растр

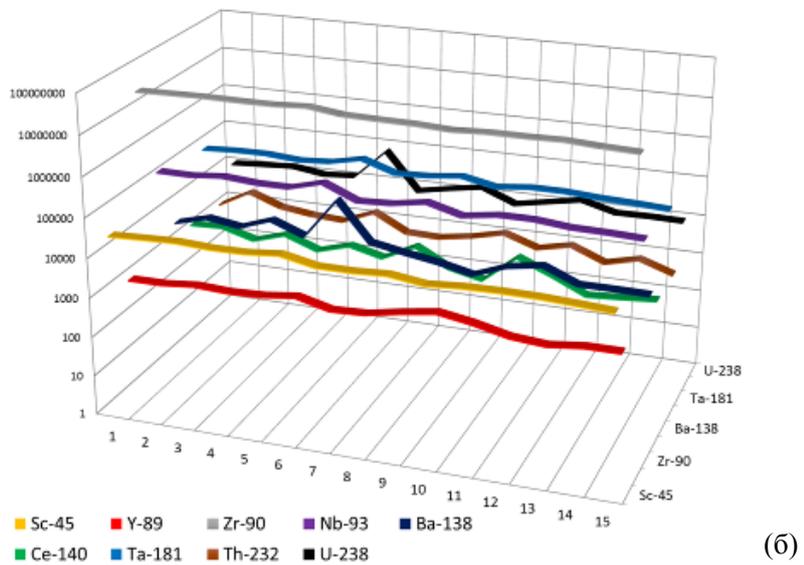
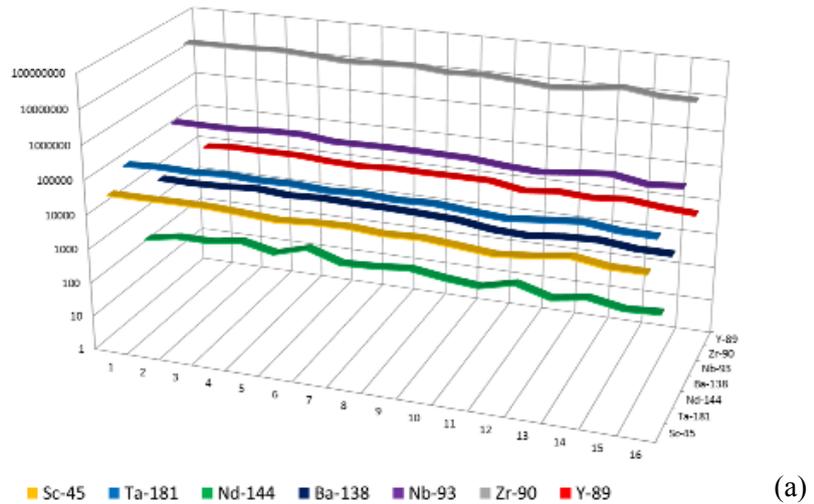


Рисунок 3 - Диаграммы распределения некоторых элементов по поверхности таблетированной формы образца ПБ-1 (а) и образца 12 (б)

Для получения усредненного аналитического сигнала использовали сканирование образца в линию, в то же время сканирование образца в растр позволяет дополнительно усреднить результаты и снизить влияние дефектов поверхности. На рис. 2 представлен внешний вид прожигов при сканировании в линию и растр. Диаграммы распределения некоторых элементов по поверхности таблетированных форм образцов ПБ-1 и 12 (рис. 3) позволяют оценить их равномерное распределение. Очевидно, что для образца ПБ-1 характерны более стабильные сигналы по сравнению с образцом 12, что связано, скорее всего, с крупностью частиц образца, хотя обе пробы являются аналитическими. Поэтому для достижения равномерности распределения элементов подобные образцы рекомендуется дополнительно измельчать и сканировать в растр, что позволит получать более воспроизводимые результаты.

Выводы

В результате проведенных исследований опробованы разные способы разложения бадделеитового концентрата с целью определения широкого числа примесей: смесью кислот (HCl, HF, HNO₃) в открытых системах, смесью кислот в закрытых автоклавных системах, сплавлением с метаборатом лития, ЛА ИСП МС и разработаны методика ИСП МС определения нормируемых и других примесей в бадделеитовом концентрате после автоклавного разложения и методика ИСП МС определения широкого числа примесей (в том числе редких и редкоземельных) после разложения сплавлением. Правильность методик оценена посредством анализа ГСО и межлабораторными сличениями.

Рассмотрены способы приготовления пробы для прямого определения микропримесей в бадделеитовом концентрате методом ЛА ИСП МС; показана равномерность распределения элементов в приготовленных образцах, исследовано влияние параметров лазерного излучения на процесс испарения таблетированного образца бадделеитового концентрата и выбраны оптимальные условия.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру лаборатории физико-химических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН Рыськиной Марии Павловне за фотосъемку полученных образцов.

Литература

1. Broadhead M., Broadhead R., Hager J.W. //Atomic Spectroscopy. 1990. № 11. P. 205.
2. O'Connor C., Landon M.R., Sharp B.L. Absorption coefficient modified pressed powders for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2007. V. 22. № 3. P. 273-282.
3. Hola M. et al. Direct solid analysis of powdered tungsten carbide hardmetal precursors by laser-induced argon spark ablation with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry //Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2003. № 377. P. 1165 – 1174.
4. Hubova I. et al. Examination of sol–gel technique applicability for preparation of pellets for soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2007. 22. P. 1238–1243.
5. Klemm W., Bombach G. A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA–ICP–MS) //Fresenius J Anal Chem. 2001. № 370. P. 641-646.
6. Lichte F.E. Determination of elemental content of rocks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry //Analytical Chemistry. 1995. № 67. P. 2479 – 2485.
7. Новиков А.И., Очкина А.К., Дрогобужская С.В. Выбор условий приготовления таблетированных форм для ЛА ИСП МС //Матер. межрег. науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Апатиты, 15-17 апреля 2015 г. Апатиты: изд. КНЦ РАН. 2015. С.91-95.
8. Базарова Е. А, Новиков А. И., Дрогобужская С. В. Исследование влияния параметров лазерного излучения на процесс испарения таблетированного образца бадделеитового концентрата //Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы X Межрегиональной науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов. Апатиты, 20–22 апреля 2016. г. Апатиты: КНЦ РАН. 2016. С. 20-25.

Сведения об авторах

Базарова Екатерина Александровна,
Мурманский государственный технический университет, студент IV курса.

Новиков Андрей Игоревич,
младший научный сотрудник, аспирант ИХРЭМС КНЦ РАН,
9537519571@mail.ru.

Дрогобужская Светлана Витальевна,
кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник ИХРЭМС КНЦ РАН,
Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru.

УДК 549.752/.757:546.34:66.046.516

Л. А. Бобрева, С. М. Маслобоева

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПРЕКУРСОРОВ Nb₂O₅:Mg:Fe ДЛЯ СИНТЕЗА ГОМОГЕННО ЛЕГИРОВАННОЙ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ

Аннотация

Разработана технологическая схема получения прекурсоров Nb₂O₅:Mg:Fe ([Mg]=0.96 мас.%, [Fe]=0.01-1 мас.%) для синтеза гомогенно легированной шихты LiNbO₃:Mg:Fe с целью ее дальнейшего использования при выращивании легированных магнием и железом монокристаллов ниобата лития. Определены оптимальные условия синтеза. Из результатов рентгенофазового анализа установлено, что в исследуемой области концентраций примесных элементов не происходит образования других фаз в прекурсорах и шихте, кроме основных Nb₂O₅ и LiNbO₃.

Ключевые слова:

пентаоксид ниобия, легирующая примесь, магний, железо, шихта ниобата лития, монокристаллы ниобата лития.

L. A. Bobreva, S. M. Masloboeva

OBTAINING OF SOLID PRECURSORS OF Nb₂O₅:MG:FE FOR SYNTHESIS OF HOMOGENEOUSLY DOPED LITHIUM NIOBATE CHARGE

Abstract

Technological scheme for obtaining of Nb₂O₅:Mg:Fe ([Mg]=0.96 wt%, [Fe]=0.01-1 wt%) precursors was developed. The precursors will be used to synthesize homogeneously doped LiNbO₃:Mg:Fe charge. The charge will be used to grow lithium niobate crystals doped by magnesium and iron. The optimal conditions were determined. XRD analysis revealed absence of other phases in the precursors and charge in the searched concentration interval. Only basic phases Nb₂O₅ and LiNbO₃ appear.

Keywords:

niobium pentoxide, dopant impurity, magnesium, iron, charge of lithium niobate, single crystals of lithium niobate.

Монокристаллы ниобата лития (НЛ) широко применяются в устройствах электрооптической модуляции лазерного излучения, генерации оптических гармоник, для изготовления пьезоэлектрических преобразователей, создания фотонных кристаллов, голографической записи информации и т.д. [1-2]. Оптические неоднородности, связанные как с собственными, так и с примесными дефектами

существенно ограничивают возможности их использования. В связи с этим исследования по модифицированию свойств кристаллов LiNbO_3 за счет введения небольших количеств как нефоторефрактивных (Mg , Zn , In , редкоземельные элементы и др.), так и фоторефрактивных примесей (Fe , Cu , Mn , Ni и др.) являются в настоящее время весьма актуальными.

Для нефоторефрактивных кристаллов LiNbO_3 конгруэнтного состава, легированных, например, Mg или Zn , наблюдается резкое уменьшение фоторефрактивного эффекта при определенных «пороговых» концентрациях примеси. При этом также скачкообразно могут изменяться и другие свойства ниобата лития.

В фоторефрактивных кристаллах возможна как запись изображений, так и запись голограмм, для которых используется обычно лазерное излучение [3]. Существенное улучшение параметров голограмм в кристаллах НЛ наблюдается при легировании их ионами Fe^{3+} , что приводит к повышению чувствительности более чем на два порядка [4]. Допирование кристаллов НЛ ионами Fe^{3+} повышает фоторефрактивный эффект, т.е. вызывает изменение показателя преломления под действием света.

Определенный интерес в изучении свойств кристаллов НЛ вызывают кристаллы, одновременно легированные, например, Mg и Fe . Выращивание таких кристаллов проводят из шихты LiNbO_3 конгруэнтного состава методом прямого легирования, когда легирующие примеси вводятся в шихту в виде оксидов магния и железа перед наплавлением тигля. Однако в таких условиях вырастить бездефектный однородный монокристалл с заданной концентрацией примеси достаточно проблематично.

Для достижения более высокой структурной и концентрационной однородности НЛ разработан способ гомогенного легирования, который был использован впервые для металлических нефоторефрактивных примесей магния [5-7], цинка [8], гадолиния [5, 9]. Авторы [7] приводят результаты, полученные при исследовании монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ ($[\text{Mg}]=5.15$, $[\text{Fe}]=0.005$ мол.%), выращенных методом Чохральского в воздушной атмосфере из шихты гомогенного легирования. При этом шихта синтезирована на основе прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$, выделенного при экстракционной переработке фторидно-серноокислых ниобийсодержащих растворов. Отмечено, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ характеризуется высокой степенью оптической однородности, и повышенная концентрация железа способствует более равномерному вхождению примеси магния в растущий кристалл.

Данная работа посвящена разработке технологической схемы синтеза гомогенно легированной шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ на основе прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$ с концентрацией $[\text{Mg}]=0.96$ мас.% и $[\text{Fe}]=0.01-1$ мас.%.

Для получения высокочистого $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$ использовали фторидно-серноокислые растворы после переработки отходов ниобата лития, очистку которых от примесей проводили методом жидкостной экстракции [10]. Исходный раствор после вскрытия отходов имел состав, г/л: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 140$, $\text{Li}_2\text{O} \sim 46$, $\text{F}^- \sim 145$, $\text{Fe} \sim 0.05$, $\text{SO}_4^{2-} \sim 400$. В качестве экстрагента использовали смесь: 35% ДМАКК фракции $\text{C}_{10}-\text{C}_{13}$, 30% октанола-1, 35% разбавителя Эскайд. На экстракционной установке непрерывного действия типа смеситель-отстойник получен высокочистый ниобиевый рекстракт, содержащий, г/л: $\text{Nb}-85$, $\text{F}-120$, $\text{Fe}-1 \cdot 10^{-5}$.

В соответствии с технологической схемой, приведенной на рис. 1, в Nb-раствор (реэкстракт) вводили магний в виде MgO (ос.ч) до полного его растворения, а затем добавляли раствор сернокислого железа, полученного из Fe₂O₃ (ос.ч) и H₂SO₄ (ос.ч). Количество вводимых легирующих примесей рассчитывали исходя из их заданной концентрации в Nb₂O₅. Далее в раствор добавляли 25%-ный раствор NH₄OH до значения pH=11-12 для полного осаждения гидроксида ниобия. Осадок отфильтровывали, трехкратно промывали деионированной водой от ионов NH₄⁺, F⁻, SO₄²⁻, затем его сушили и прокаливали при 1000°C.

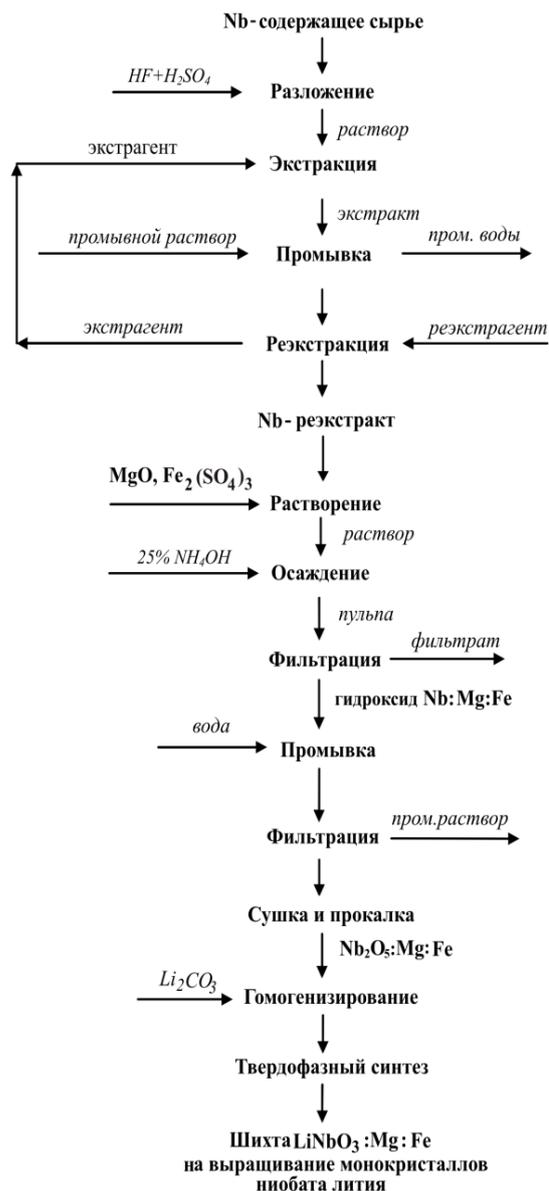


Рис. 1. Технологическая схема получения шихты LiNbO₃:Mg:Fe

Количественное содержание в реэкстрактах ниобия определяли гравиметрическим методом, фторид-ионов – потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭЛИС-131. Фтор в легированных Nb_2O_5 и шихте $LiNbO_3$ определяли методом пирогидролиза. Концентрацию примесных элементов (Mg, Ti, Mn, Pb, Sn, Ni, Cr, Co, Al, Mo, V, Cu, Zr, Ca, Si и др.) в Nb_2O_5 измеряли спектральным методом на приборе ДФС-1. Определение Mg, Fe в исходных растворах, фильтраатах, промывных растворах, прекурсорах и шихте осуществляли используя различные методы анализа: атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой на приборе Shimadzu ICPE-9000, рентгенофлуоресцентный на приборе Спектроскан Макс GV, масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой с использованием квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-е.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что в пределах допустимых погрешностей различных методов анализа концентрация легирующей примеси Mg с учетом 5%-ного ее избытка соответствует заданному значению в прекурсор Nb_2O_5 .

В фильтраатах и промывных растворах определяются следовые количества Fe, его потери в процессе получения $Nb_2O_5:Mg:Fe$ составляют менее 0.01% то есть примесь Fe количественно переходит в Nb_2O_5 .

Фазовый состав прекурсоров $Nb_2O_5:Mg:Fe$ ([Mg]=0.96 мас.%, [Fe]= 0.01-1 мас.%) исследован методом рентгенофазового анализа, который проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град·мин⁻¹ (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации фаз использовали базу данных «JCPDS-ICDD 2002» (Международный центр дифракционных данных). В дифрактограммах образцов Nb_2O_5 , прокаленных при 1250°C и содержащих Mg и Fe, не обнаружено явных отличий.

Синтез шихты ниобата лития проводили смешивая прекурсоры $Nb_2O_5:Mg:Fe$ с Li_2CO_3 (ос.ч), предварительно высушенным при температуре 250°C в течение 2,5 ч, при мольном соотношении ($[Li_2O]/[Nb_2O_5]=0.946$, обеспечивающем получение легированной шихты ниобата лития конгруэнтного состава. Режим термической обработки шихты представлен на рис. 2.

Индивидуальное содержание микропримесей в шихте составляло, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Al менее $2 \cdot 10^{-4}$, Ca, Si менее $1 \cdot 10^{-3}$, Ta менее $1 \cdot 10^{-2}$, F менее $1 \cdot 10^{-3}$. По данным РФА шихта $LiNbO_3:Mg:Fe$ ([Mg]=0.86 мас.%, [Fe]= 0.009-0.9 мас.%) была монофазной и идентифицировалась по карточке № 88-289 (рис. 3). Она соответствовала техническим условиям для ее применения в технологии роста кристаллов НЛ.

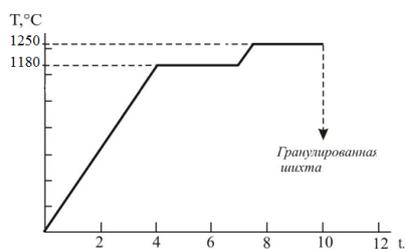


Рис. 2. Режим получения гранулированной шихты из смеси $Li_2CO_3 - Nb_2O_5:Mg:Fe$ в едином цикле синтез – грануляция

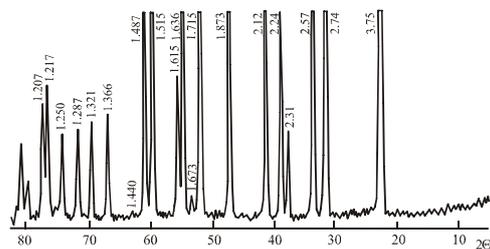


Рис. 3. Дифрактограмма шихты $LiNbO_3:0.86 \text{ мас. \% Mg}:0.9 \text{ мас. \% Fe}$, синтезированной из прекурсора $Nb_2O_5:0.96 \text{ мас. \% Mg}:1 \text{ мас. \% Fe}$

Таким образом, на основе проведенных исследований показана возможность использования разработанных технологических подходов к получению монофазной легированной магнием и железом шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ заданного состава, предназначенной для выращивания монокристаллов ниобата лития методом Чохральского.

Литература

1. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука. 1975. 224 с.
2. Пичугин В.Ф., Франгульян Т.С. Действие ионного облучения на структуру и свойства оксидных диэлектриков // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 26-35.
3. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб.: Наука, 1992. 320 с.
4. Amodei J.J., Philips W., Staebler D.L. Improved electrooptic materials and fixing techniques for holographic recording // Appl. Optics. 1972. V. 11. P. 390-396.
5. Маслобоева С.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Чуфырев П.Г. Синтез и исследование строения оксида ниобия(V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} // ЖНХ. Т.56. № 8. 2011. С.1264-1268.
6. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А., Сидоров Н.В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, выращенных из шихты различного генезиса // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 7. С. 765-770.
7. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ на характеристики полученных на их основе кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ // ЖНХ. 2014. V.59. № 3. С. 318-322.
8. Палатников М.Н., Бирюкова, И.Н. Ефремов, С.М. Маслобоева. Сравнение оптических характеристик монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенных из шихты различного генезиса // В сб. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц - региона в технологии строительных и технических материалов» V Всерос. науч. конф. с междунар. участием. – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. С. 152-154.
9. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Арутюнян Л.Г., Калинников В.Т. Кравченко О.Э. Технологические подходы к получению гомогенно легированных гадолинием кристаллов ниобата лития // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение (спецвыпуск). 2015. № 5. С. 443-448.
10. Маслобоева С.М., Арутюнян Л.Г. Получение высокочистого оксида ниобия (V) при разложении ортониобата лития во фторидно-серноокислотной // Вест. МГТУ. 2010. Т. 13. № 4/2. С. 907–912.

Сведения об авторах

Бобрева Любовь Александровна,

аспрант, ФГБУН Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия.
bobreva@chemy.kolasc.net.ru.

Маслобоева Софья Михайловна,

к.т.н., доцент, ст. науч. сотр. ФГБУН Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, вед. науч. сотр. Апатитского филиала Мурманского арктического государственного университета, Апатиты, Россия.
maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

К. М. Бричка, Д. С. Колотова, С. Р. Деркач, G. Simonsen, S. Simon, J. Sjöblom

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВОДНОЙ ФАЗЫ В ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ
ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ НЕФТИ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР**

Аннотация

Изучено влияние скорости и времени диспергирования на размер капель в водонефтяных эмульсиях. Исследовано влияния размеров капель на изменение температуры кристаллизации. Показано, что температура кристаллизации эмульсий с раствором CaCl_2 выше, чем с раствором NaCl .

Ключевые слова:

нефть, транспортировка, гидраты, эмульсии.

K. M. Brichka, D. S. Kolotova, S. R. Derkach, G. Simonsen, S. Simon, J. Sjöblom

**CRYSTALIZATION OF THE WATER PHASE IN THE REVERSE EMULSIONS
AT THE OIL TRANSPORTATION IN THE CONDITIONS OF LOW TEMPERATURES**

Abstract

The effect of the speed and time of dispersion on the droplets size in water-oil emulsions was studied. The effect of droplet size on the change in the crystallization temperature is investigated. It is shown that the crystallization temperature of emulsions with CaCl_2 solution is higher than that of NaCl solution.

Keywords:

oil, transportation, hydrates, emulsions.

Интерес к энергетическим ресурсам Арктики непрерывно растет, это связано с тем, что более 25% неиспользованных мировых запасов нефти приходится на Арктический шельф. Понимание процессов, которые могут протекать в многофазных потоках, перекачиваемых по промысловым трубопроводам, требуется для разработки глубоководных морских нефтегазовых месторождений и, прежде всего, освоения углеводородных ресурсов на Арктическом шельфе. В условиях низких температур и высоких давлений в таких системах происходит формирование сложных асфальтеносмолопарафиновых (АСПО) и гидратных отложений. Чем выше давление в трубопроводе и ниже температура, тем быстрее образуются и отлагаются на стенках труб гидраты [1, 2, 3].

Образовываясь, гидраты могут быть рассредоточены в качестве частиц и переноситься с жидкостью, или они могут объединяться друг с другом в большие кластеры, что в конечном итоге может стать причиной полной или частичной закупорки трубопровода, остановке добычи, авариям и даже катастрофам. Некоторые нефтяные системы имеют высокие риски образования гидратных отложений, другие – низкие, или вовсе отсутствие склонности к их формированию. Гидраты относятся к неустойчивым соединениям и при некоторых условиях довольно быстро разлагаются [4, 5, 6].

Процесс формирования газовых гидратов похож на процесс кристаллизации, в том числе на стадии нуклеации (зарождения центра кристаллизации) гидрата и на стадии развития. Газовые гидраты по-другому называются «клатраты» или соединения включения. Гидраты состоят из двух компонентов: «хозяина»

и «гостевой» молекулы. Молекулой-«хозяином» является вода, а «гостем» – углеводороды с низким молекулярным весом, такие как метан, этан, пропан, а также диоксид углерода, азот, кислород и сероводород. Они образуются, когда «гостевые» молекулы полностью заключены внутри молекул-«хозяина» в соответствующих условиях [7].

В нефтяных системах с преобладанием масляной вся вода диспергируется в нефти в виде капель, стабильность полученной образованной эмульсии достигается за счет природных поверхностно-активных веществ, содержащихся в нефти (асфальтены, парафины, резины и др.). Сначала образуется гидратная пленка вокруг каждой капли воды, а затем агрегаты инкрустированных гидратами капель воды под действием капиллярных сил формируют пробку (Рисунок 1). Со временем гидраты твердеют, и их становится все труднее удалить [3,4].

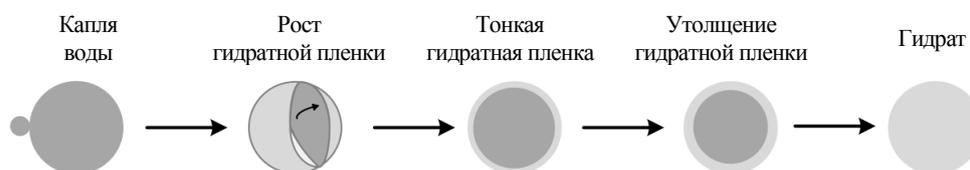


Рисунок 1 – Образование гидрата [3]

Для предотвращения образования гидратов при транспортировке углеводородов применяют различные методы, использование которых зависит от условия и места гидратообразования в технологической системе. Помимо дорогостоящих и иногда неэффективных инженерных средств, таких как удаление воды перед транспортировкой и поддержание термических и барических условий вне области гидратообразования, риски формирования гидратов могут быть уменьшены путем введения ингибиторов [1, 3, 4]. Вследствие высокой чувствительности и уязвимости Арктической экологической системы, где токсичные загрязнения разлагаются очень медленно из-за низких температур и низкого содержания бактерий в морской воде, промышленное применение термодинамических ингибиторов оказывается неприемлемым. По этой причине для работы в северных широтах необходима разработка инновационных экологически безопасных технологий ликвидации гидратов.

Для эффективного управления гидратообразованием в водонефтяных эмульсиях состав водной фазы и размеры капель являются наиболее значимыми параметрами.

Распределения капель по размерам и размеры (диаметры) капель определялись методами ЯМР (ядерно-магнитной резонансной спектроскопии) и оптической микроскопии.

На рисунке 2 приведены распределения капель по размерам, полученные методом ЯМР для водонефтяных эмульсий, в качестве водной фазы использовался 3,5%-ый хлорида натрия, в качестве масляной – тяжелая нефть Северного моря.

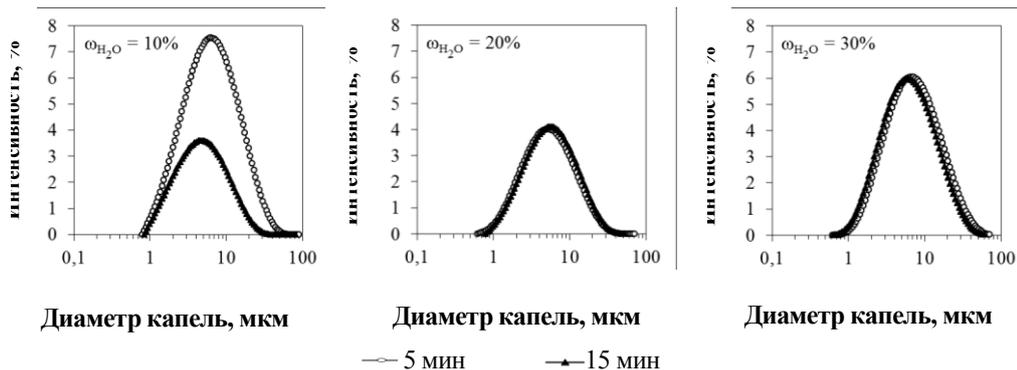


Рисунок 2 – Распределение капель по размерам обратных эмульсий, приготовленных в течение 5 и 15 мин со скоростью 2000 об/мин

Изменение времени диспергирования, как видно из распределений (Рисунок 2) практически не оказывает влияния на результат. Различия между результатами ЯМР измерений зачастую связаны с различным объемом исследуемого образца.

Средний диаметр капель рассчитывался путем обработки полученных ЯМР распределений с содержанием водной фазы от 10 до 30%, и микрофотографий образцов эмульсий, приготовленных со скоростями 2000 и 8000 об/мин. В таблице 1 представлены рассчитанные средние диаметры капель.

Таблица 1 – Диаметры водных капель эмульсий с 3,5%-ым раствором NaCl при различных скоростях диспергирования, полученные методами оптической микроскопии и ЯМР

Концентр. вод. фазы, %	\bar{d} (мкм), оптическая микроскопия		\bar{d} (мкм), ЯМР			
	2000 об/мин	8000 об/мин	2000 об/мин	8000 об/мин	16000 об/мин	24000 об/мин
1	8.0	2.7	–	–	–	–
5	3.7	2.4	–	–	–	–
10	4.8	6.1	8 ± 1	4.7 ± 0.2	5.1 ± 0.5	6 ± 1
20	4.5	3.2	8.1 ± 0.2	3.6 ± 0.5	4.0 ± 0.1	4.0 ± 0.3
30	4.6	5.1	9.6 ± 0.3	6.1 ± 0.6	3.4 ± 0.3	4.0 ± 0.2

Данные ЯМР и оптического микроскопа показывают, что увеличение скорости диспергирования с 2000 до 8000 об/мин приводит к уменьшению диаметров капель ~ в два раза. На основе данных, полученных с помощью ядерного магнитного резонанса можно сделать вывод о том, что дальнейшее увеличение скорости диспергирования с 16000 до 24000 об/мин не оказывает существенного влияния.

Исследование влияния размеров капель на изменение температуры кристаллизации проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК). На рисунке 3 представлены термограммы эмульсий, полученных при различных скоростях перемешивания.

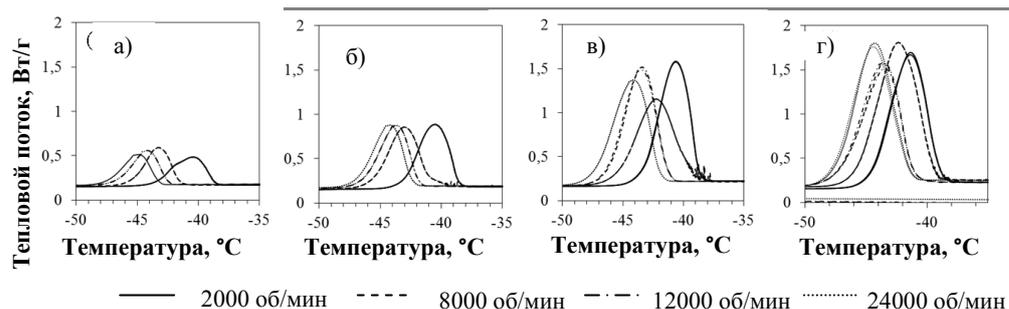


Рисунок 3 – Термограммы кристаллизации, полученные методом ДСК для эмульсий с 3,5 %-ым раствором NaCl. Концентрация водной фазы: (а) – 5%, (б) – 10%, (в) – 20%, (г) – 30%

Согласно термограммам температура кристаллизации водных капель обратных эмульсий находится в интервале от -41 до -45°C и снижается на $\sim 1^{\circ}\text{C}$ с возрастанием скорости диспергирования. Температура кристаллизации капель зависит также от состава водной фазы, концентрации и типа соли. Таблица 2 отражает результаты данного исследования.

Таблица 2 – Температура кристаллизации водной фазы эмульсий, приготовленных со скоростью 8000 об/мин с различной концентрацией и составом водной фазы

Водная фаза	Температура кристаллизации, $^{\circ}\text{C}$				
	1%	5%	10%	20%	30%
Дистил. вода	-39.6	-39.1	-39.0	-38.7	-38.6
3,5% NaCl	-46.4	-43.3	-43.0	-42.3	-42.4
3,5% CaCl ₂	-43.6	-42.4	-41.8	-41.7	-41.4

Температура кристаллизации водной фазы тем ниже, чем меньше размер капель. Наличие электролита в эмульсии также снижает значение температуры кристаллизации, различие в использовании соли явно заметно: температура кристаллизации эмульсий с раствором CaCl₂ выше, чем с раствором NaCl. Водонефтяные эмульсии с содержанием воды от 1 до 30 % остаются стабильными после трех циклов охлаждения/нагрева на ДСК, все кривые имеют хорошо воспроизводимые формы, а размеры капель не изменяются.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-58-20008, проектная работа осуществлялась в Норвежском университете науки и технологии (лаборатория Углстад).

Литература

1. Sloan, E.D., Koh, C.A. Clathrate hydrates of natural gases. CRC Press; 2007.
2. Mohammadi, A.H., Ji, H., Burgass, R.W. Gas hydrates in oil systems. Society of Petroleum Engineers Conference, 2006.
3. Sloan, E.D., Koh, C.A. Natural gas hydrates in flow assurance. Elsevier Inc.; 2011.
4. Zerpa, L.E., Aman, S., Joshi, S., Rao, I., Sloan, E.D., Koh, C.A., Sum, A.K. Predicting hydrate blockages in oil, gas and water-dominated systems. Offshore Technology Conference, 2012.

5. Abulnaga, B., Woods, B., Prescott, N., Mantha, A. Pumping hydrate slurries in the Arctic: A different perspective. Offshore Technology Conference, 2014.
6. Straume, E., Kakitani, C., Merino-Garcia, D., Morales, R., Sum, A.K. Experimental study of the formation and deposition of gas hydrates in non-emulsifying oil and condensate systems. Chemical Engineering Science 2016; 155: 111–126.
7. Raman, A., Koteeswaran, S., Venkataramani, D., Clark, P., Bhagwat, S., Aichele, C. A comparison of the rheological behavior of hydrate forming emulsions stabilized using either solid particles or a surfactant. Fuel 2016; 179: 141-149.
8. Herath, D., Khan, F., Yang M. Risk-based winterization to prevent hydrate formation in northern harsh environment. Ocean Engineering 2016; 119: 208-216.

Сведения об авторах

Бричка Ксения Михайловна,

магистрант 2 курса, ФГБОУ ВО «Мурманский государственный технический университет»,
Россия, 183010, г. Мурманск, ул. Спортивная, 13
Эл. почта: xeniabrichka@gmail.com

Колотова Дарья Сергеевна,

аспирант, ФГБОУ ВО «Мурманский государственный технический университет»,
Россия, 183010, г. Мурманск, ул. Спортивная, 13

Деркач Светлана Ростиславовна,

профессор, д.х.н, зав. кафедрой химии, ФГБОУ ВО «Мурманский государственный
технический университет»,
Россия, 183010, г. Мурманск, ул. Спортивная, 13
Эл. почта: derkachsr@mstu.edu.ru

Galina Simonsen,

PhD, Researcher, Ugelstad Laboratory, Norwegian University of Science and Technology,
Trondheim, Norway
E-mail: galina.rodionova@ntnu.no

Sebastien Charles Simon,

Ugelstad Laboratory, Norwegian University of Science and Technology,
Trondheim, Norway

Johan Sjöblom,

professor, Ugelstad Laboratory, Norwegian University of Science and Technology,
Trondheim, Norway;
E-mail: johan.sjoblom@ntnu.no

УДК 544.6

В. А. Варюхина, О. В. Чернышова

ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Аннотация

В работе изложены результаты переработки металлсодержащих материалов, которые представляют стальную основу, покрытую сплавом меди. Определены оптимальные условия процесса снятия покрытия. Предложена технологическая схема переработки металлических медьсодержащих отходов.

Ключевые слова:

вторичное сырье, переработка, медь, электролиз.

V. A. Varyukhina, O. V. Chernyshova

PROCESSING OF SECONDARY METAL-CONTAINING RAW MATERIAL BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Abstract

The paper presents the results of processing of metal-containing materials, which represent a steel substrate coated with a copper alloy. Optimum conditions of the coating removal process are determined. A technological scheme for processing metallic copper-containing waste is proposed.

Keywords:

secondary raw materials, recycling, copper, electrolysis.

Во всех высокоразвитых странах мира вопросу переработки вторичного сырья и различных видов производственных отходов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы или их соединения, уделяется большое внимание, так как это позволяет решить ряд важнейших технологических, экономических и экологических задач.

На первом месте по объему переработки среди цветных металлов занимает медь. В промышленной практике для выщелачивания меди из лома и отходов применяют различные варианты - сернокислотное, аммиачное или электрохимическое выщелачивание.

Электрохимические процессы занимают особое место в технологии получения металлов при переработке различных видов вторичного сырья. Это обусловлено их полифункциональностью, малым расходом химических реагентов, возможностью гибкого управления процессами и проведения химических реакций. Конечной товарной продукцией гидрометаллургических технологий чаще всего являются медные порошки или электролитическая фольга.

В работе изложены результаты переработки металлсодержащих материалов, которые представляют стальную основу (мягкая сталь - Ст 4), покрытую тонким слоем сплава томпак с его содержанием 11,5% от массы материала.

Для снятия сплава выбраны растворы, используемые для травления меди при изготовлении печатных плат: 1) 90 г/л хлорида меди(II), 120 г/л хлорида аммония, 25 г/л карбоната аммония, 450 мл/л 25 %-ного раствора аммиака; 2) сульфат меди(II) 180 г/л, сульфат аммония 160 г/л, 450 мл/л 25 %-ного

раствора аммиака. Во время травления металлическая медь покрытия растворяется за счет взаимодействия с аммиачным комплексом двухвалентной меди с образованием одновалентной меди.

В результате эксперимента были определены оптимальные условия процесса снятия покрытия: состав травильного раствора, температура раствора и время выдержки и параметры электрохимического процесса: температура, скорость перемешивания, плотность тока, соотношение площадей катода и анода.

Основное назначение электрохимического процесса – регенерация травильного раствора, заключающаяся в катодном выделении растворившейся меди и окислении ионов одновалентной меди до двухвалентного состояния.

Критерием эффективности выбора травильного раствора стал максимальный переход компонентов покрытия - меди и цинка - в электролит с последующим получением катодного металлического осадка - концентрата меди.

Скорость растворения сплава с поверхности деталей при одинаковых условиях процесса в хлоридном травильном растворе в 2,2 раза выше, чем в сульфатном, причем в этом случае наблюдается существенное растворение стальной основы за счет электрохимической коррозии. Сказанное иллюстрируется изображением деталей (рис.1), после снятия покрытия травильными растворами: отчетливо видны коррозионные пятна на поверхности деталей при работе с хлоридным травильным раствором.



Рисунок 1. Вид деталей после снятия покрытия сульфатным (слева) и хлоридным (справа) травильным раствором.

Снижение температуры и времени воздействия при снятии сплава хлоридным травильным раствором также не обеспечивает селективного снятия сплава с поверхности. Установлено, что накопление железа в травильном растворе до концентрации 5-7 г/л негативно сказывается последующей регенерации травильного раствора. Сказанное относится и к сульфатному и к хлоридному травильным растворам.

Показано, что при использовании для снятия покрытия сульфатного травильного раствора качество получаемого продукта (концентрата меди) равно как и степень регенерации раствора выщелачивания выше.

Совмещение снятия покрытия с поверхности деталей и регенерации травильного раствора в одну стадию не принесло удовлетворительных результатов.

Итогом работы стала разработка технологической схемы переработки металлических медьсодержащих отходов, включающая основные стадии: 1) выщелачивание меди и цинка сульфатным травильным раствором при температуре 50⁰С в течение 15 минут; 2) промывка деталей стальной основы; 3) гальваностатический электролиз сульфатного травильного раствора, обеспечивающий получение катодного продукта - медного концентрата с содержанием меди 95-97% и регенерацию сульфатного травильного раствора, позволяющую использовать его в течение 22-25 циклов, после чего требуется фильтрация от мелких примесей и корректировка состава.

Литература

1. Чернышова О.В., Дробот Д.В. Варианты электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава. Химическая технология. 2017. № 1, С. 36-43.

Сведения об авторе

Варюхина Вероника Александровна,
студентка 6 курса, Московский технологический университет
119571 Москва, ул. проспект Вернадского, 86
Эл. почта: lady.varyuhina@mail.ru

Чернышова Оксана Витальевна,
доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени Большакова К.А., Московский технологический университет
119571 Москва, ул. проспект Вернадского, 86.

УДК 66.081.312.32'546.171.5'546.92'546.59

Я. Ю. Ганичева, Н. Ю. Яничева

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Аннотация

Проведено модифицирование ионами гидразиния синтетических титаносиликатов SIV, ETS-4 и AM-4. Изучено влияние отношения Т:Ж на сорбционную способность SIV к ионам N₂H₅⁺. Модифицированные формы титаносиликатов использованы для извлечения благородных металлов из хлоридных растворов. В случае воздействия SIV-N₂H₅ на Au, Pt, Pd-содержащий раствор показана возможность выделения частиц золота различной морфологии, а также определены параметры для его селективного извлечения из данного раствора. При использовании раствора H₂[PtCl₆] экспериментально оценены значения сорбционных обменных ёмкостей по Pt гидразинзамещённых форм ETS-4 и AM-4.

Ключевые слова:

титаносиликаты, SIV, ETS-4, AM-4, ионный обмен, гидразин, восстановительная сорбция, благородные металлы.

Ya. Yu. Ganicheva, N. Yu. Yanicheva

SYNTHESIS OF MODIFIED TITANOSILICATE SORBENTS AND ITS APPLICATION FOR REMOVING OF NOBLE METALS FROM CHLORIDE SOLUTIONS

Abstract

It has been conducted the modification by ions hydrazinium of synthetic titanosilicates: SIV, ETS-4, AM-4. It has been studied the influence of solid/liquid ratio on the sorption behavior of SIV to ions $N_2H_5^+$. Modified forms of titanosilicates were used for removing of noble metals from chloride solutions. It has been indicated the ability of removing Au of different morphology and also has been defined parameters for its selective removing from the solution in case of the impact of SIV- N_2H_5 to Au, Pt, Pd-containing solution. Using of solution $H_2[PtCl_6]$ it has been estimated N_2H_5 -substituted forms of ETS-4 and AM-4 exchange capacities of Pt.

Keywords

titanosilicates, SIV, ETS-4, AM-4, ion exchange, hydrazine, reducing sorption, noble metals.

Введение

Благородные металлы (БМ) представляют собой особую группу элементов, сочетающих полезные свойства, высокую стоимость и востребованность в различных отраслях промышленности. Используемые на практике способы извлечения БМ зачастую не обеспечивают их эффективного и полного выделения из промышленных технологических сред, таких, например, как хлоридные растворы. Перспективным методом для извлечения БМ является их сорбция модифицированными синтетическими неорганическими сорбентами, к числу которых относятся использованные в данной работе SIV (Synthetic IVanykite) – полный аналог иванюкита- Na $Na_2K[Ti_4(OH)O_3(SiO_4)_3] \cdot 6-7H_2O$ [1], ETS-4 (EngelHard TitanoSilicate-4) – полный аналог зорита $Na_6Ti_5[Si_{12}O_{34}](O,OH)_5 \cdot 11H_2O$ [2] и AM-4 (Aveiro-Manchester-4) – Na -аналог линтисита $Na_3Li[Ti_2Si_4O_{14}] \cdot 2H_2O$ [3].

Ранее было показано, что природный иванюкит, кристаллическая структура которого представляет собой смешанный тетраэдрически-октаэдрический каркас с трехмерной системой каналов, способен извлекать из водных растворов солей ионы Cs^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , La^{3+} , $(N_2H_5)^+$ и др катионы. В свою очередь, N_2H_5 -замещенный иванюкит ($\{N_2H_5\}_{2.83}K_{0.02}\Sigma_{2.85}[(Ti_{3.71}Nb_{0.13}Fe_{0.02})\Sigma_{3.86}Si_3O_{14.48}(OH)_{1.52}] \cdot H_2O$, приобретает способность быстро восстанавливать ионы благородных металлов из водных растворов с выделением БМ в металлической форме (рис. 1) и частичным вхождением в каналы иванюкита: $(Pd_{0.21}K_{0.26})\Sigma_{0.47}[(Ti_{3.51}Nb_{0.33}Fe_{0.05})\Sigma_{3.89}Si_3O_{12.94}(OH)_{3.06}] \cdot 2.5H_2O$, $(K_{0.14}Rh_{0.06})\Sigma_{0.20}[(Ti_{3.61}Nb_{0.36}Fe_{0.05})\Sigma_{4.02}Si_3O_{12.64}(OH)_{3.36}] \cdot 8.6H_2O$ [4, 5].

Цель настоящей работы заключалась в получение модифицированных ионами гидразиния синтетических титаносиликатных сорбентов и их последующего применения для извлечения БМ.

Для этого решали следующие задачи:

- ✓ Проведение процесса модифицирования ионам гидразиния синтетических титаносиликатов SIV, ETS-4, AM-4;
- ✓ Изучение сорбционной способности титаносиликатов по отношению к ионам $N_2H_5^+$, на примере SIV;
- ✓ Изучение условий сорбции благородных металлов модифицированными формами титаносиликатов.

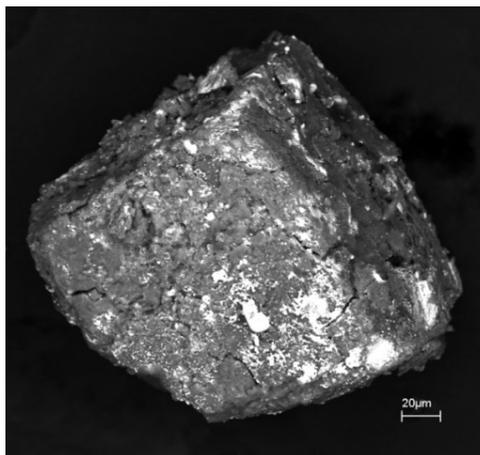


Рисунок 1 – BSE-изображение кристалла N_2H_5 -иванюкита после извлечения Pd из водного раствора (белое – кластеры металлического палладия) [4, 5].

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для модифицирования использовали SIV, ETS-4, AM-4, полученные методом гидротермального синтеза из композиций на основе $TiCl_4$, $TiCl_3$ и сульфата титанила и аммония [6]. Сорбцию ионов $N_2H_5^+$ синтетическими титаносиликатами проводили из солянокислого раствора гидразина. Контакт твердой и жидкой фаз происходил в течение 3-4 часов при периодическом перемешивании. Затем твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием под вакуумом.

Исследование сорбционной способности SIV по отношению к ионам гидразиния проводили в равновесных условиях при изменении отношений твердой фазы сорбента к жидкой фазе раствора (Т:Ж) от 1:33 до 1:400 путем контактирования навески сорбента (от 50 до 600 мг) с заданным объемом раствора. Начальная концентрация N_2H_4 составляла 0,57 г/л, рН раствора – 1,89. Содержание гидразина в жидкой фазе до и после сорбции определяли методом прямого титрования раствором йода. Для этого отбирали аликвотную часть анализируемого раствора, добавляли дистиллированной воды до 100 мл и доводили рН среды до 6–7. В пробу вводили 0,4 г бикарбоната натрия, 1 мл 1% раствора крахмала и титровали 0,1 н раствором йода до появления не исчезающей синей окраски [7, 8].

Полученные гидразинзамещенные формы синтетических титаносиликатов использовали для извлечения БМ из их хлоридных растворов в процессе восстановительной сорбции. Оптимальные условия извлечения золота из Au, Pt, Pd-содержащих растворов модифицированной формой SIV были найдены посредством изменения отношения Т:Ж. Концентрация БМ составляла: Au= 200-400, Pt= 100-200, Pd= 100-200 при $C(HCl) = 1,25-2,5$ М.

Экспериментальная оценка сорбционных обменных ёмкостей по Pt N_2H_5 -замещенных форм ETS-4 и AM-4 проведена с использованием хлоридного раствора платины $H_2[PtCl_6]$, $C(Pt) = 100$ мг/л. Модифицированную форму ETS-4- N_2H_5 получали при отношении Т:Ж=1:100, извлечение платины вели при Т:Ж=1:1000 время взаимодействия жидкой и твердой фаз составляло 2 ч. Сорбцию платины AM-4- N_2H_5 , полученном модифицированием

при Т:Ж=1:400, осуществляли при Т:Ж=1:930. Во всех экспериментах процесс проводили в статических условиях при комнатной температуре.

Содержание катионов БМ в растворах до и после сорбции определяли атомно-эмиссионным методом (Аналитический отдел ИХТРЭМС КНЦ РАН). Изучение морфологии твердых фаз синтетических образцов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (Аналитический отдел ГИ КНЦ РАН).

Результаты

Изучение сорбционной способности SIV по отношению к гидразину при разных соотношениях сорбента и N_2H_5 -содержащего раствора, показало, что максимальная сорбционная емкость по гидразину для SIV достигается при Т:Ж = 1:133 и составляет 58 мг/г, $pH_{равн} = 5.5$. Как можно видеть на рисунке 2, при увеличении значения Т:Ж до 1:400 происходит снижение сорбционной обменной ёмкости SIV до 32.4 мг/г. Это, вероятно, связано с тем, что при данном значении Т:Ж $pH_{равн} = 2.12$ и протоны начинают оказывать конкуренцию ионам $N_2H_5^+$. Изученный диапазон pH для модифицирования SIV гидразином составлял от 2.12 до 7.65.

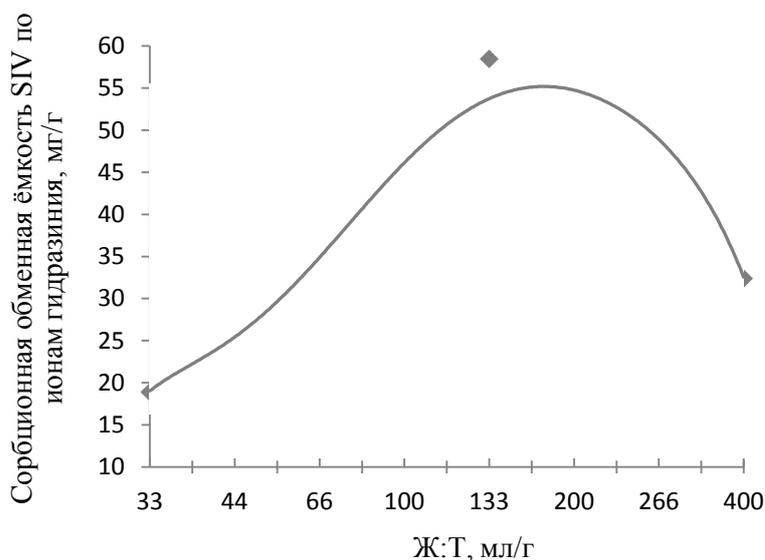
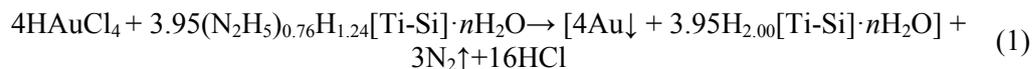


Рисунок 2 –Зависимость сорбционной обменной ёмкости SIV по ионам гидразиния от Т:Ж

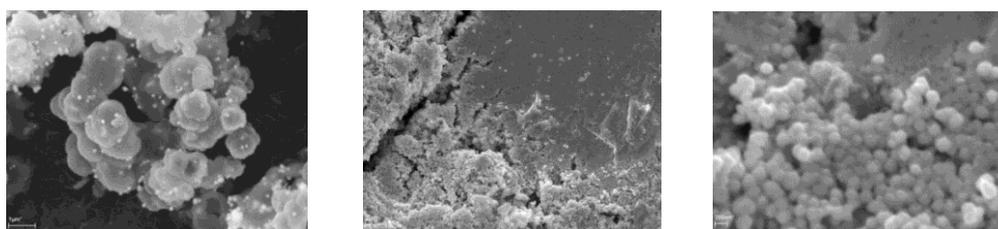
Изучение условий сорбции БМ на SIV- N_2H_5 из хлоридного Au,Pt,Pd-содержащего раствора, проведённое при разных отношениях Т:Ж, концентрациях HCl и исходных содержаниях БМ, показало, что селективное извлечение Au (платина и палладий остаются в растворе) происходит при использовании раствора с $C(HCl) = 1.39$ М и отношении Т:Ж = 1:1200. Степень извлечения (R) Au при этом составляет 99.9 %, коэффициент

распределения (K_d)– $1.4 \cdot 10^6$. Сорбционная обменная ёмкость (COE) по Au равняется 261 мг/г, при этом, в соответствии с реакцией (1):



каждый грамм SIV- N_2H_5 способен извлечь 271 мг металлического золота. Данная реакция сопровождается процессом окисления гидразина до N_2 и образованием HCl.

Данные оптической и сканирующей электронной микроскопии показали, что золото извлекается из раствора в виде частиц, находящихся на поверхности зёрен сорбента и придающих ему фиолетовый цвет (рис. 3а), или выпадает отдельно, слипаясь в плоские пластинки золотого цвета, состоящие из частиц металла размером 100–200 нм (рис. 3б).

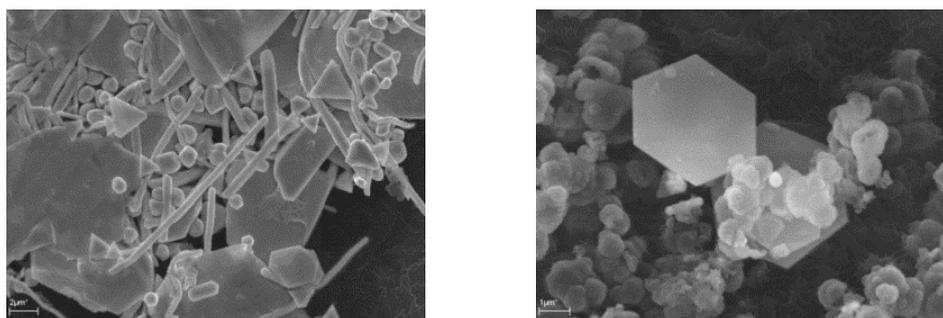


а

б

Рисунок 3 – SEM-изображения обмененного Au-SIV (а) с частицами Au на поверхности сорбента (белые точки) и слипшиеся в пластинки частицы металлического Au размером до 200 нм (б)

При отношении Т:Ж = 1:1800 и концентрации раствора 2.5 М по HCl выделены агрегаты металлического золота разной формы, представленные на рисунке 4а, а при отношении Т:Ж = 1:2000 и концентрации раствора 1.5 М по HCl – гексагональные пластинки до 5 мкм в диаметре (рис. 4б). При этом сорбционная обменная ёмкость по Au равняется 210 мг/г и 91 мг/г соответственно, степень извлечения в обоих случаях не превышает 20–30 %, а коэффициент распределения составляет менее $1 \cdot 10^3$ мл/г.

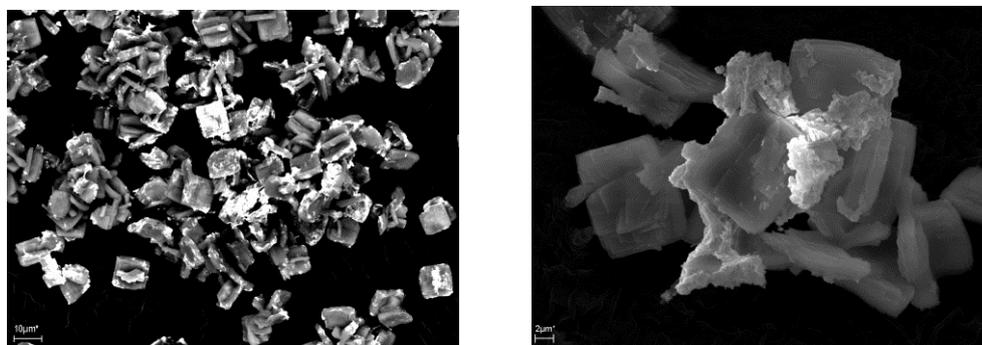


а

б

Рисунок 4 – SEM-изображения металлического золота: агрегаты металлического золота разной формы (а), гексагональные пластинки золота до 5 мкм в диаметре на фоне частиц сорбента (б)

При сорбции платины на ETS-4-N₂H₅ была достигнута величина COE=99 мг/г при степени извлечения из раствора 99.9% и коэффициенте распределения $9.8 \cdot 10^5$ мл/г. По результатам электронно-микроскопического изучения продуктов восстановительной сорбции, происходит неравномерное распределение металлической платины по поверхности сорбента (рис. 5).

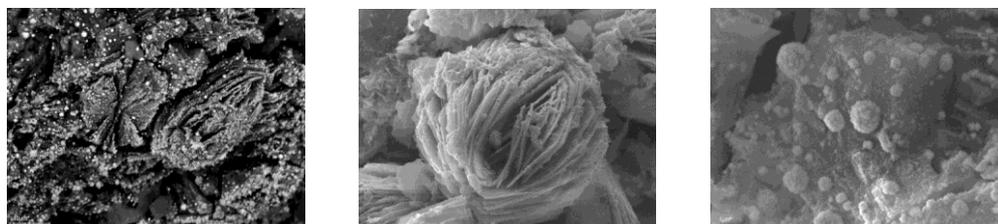


а

б

Рисунок 5 – Изображения Pt-ETS-4 (белые участки – Pt):
BSE-изображение (а), SE-изображение (б)

При извлечении платины AM-4-N₂H₅ получены следующие сорбционные характеристики: COE=67.9 мг/г, R=73.7 % и $K_d = 2.6 \cdot 10^3$ мл/г. По данным электронной микроскопии, частицы Pt формируют в этом случае сферические агрегаты, достаточно равномерно распределённые по поверхности зёрен сорбента (рис. 6).



а

б

в

Рисунок 6 – Электронно-микроскопические изображения Pt-AM-4 в режиме BSE
(а, белые светящиеся участки – Pt) и SE-изображения
(б, в, сферические агрегаты – Pt)

Заключение

Показана возможность селективной восстановительной сорбции Au в виде частиц различной морфологии на SIV-N₂H₅. Золото концентрируется на поверхности зёрен сорбента, придавая им фиолетовый цвет, образует плоские пластинки золотого цвета из частиц до 200 нм в диаметре, либо агрегаты разной формы и гексагональные пластинки, достигающие 5 мкм в диаметре. Оптимальными для дальнейшего разделения Pt и Pd при помощи SIV-N₂H₅ являются Т:Ж = 1:1200 и С(НCl) = 1.39 М.

При сорбции Pt из её хлоридного раствора на N₂H₅-замещённых формах ETS-4 и AM-4 получены следующие значения: COE=99 мг/г, R=99.9%, K_d=9.8·10⁵ мл/г (ETS-4-N₂H₅) и COE=67.9 мг/г, R=73.7 %, K_d=2.6·10³ мл/г (AM-4-N₂H₅).

Также стоит отметить, что гидразин и его производные является токсичным компонентом ракетного топлива и представляет собой серьезную угрозу для окружающей среды. Извлечение гидразина при помощи SIV, ETS-4 и AM-4 образует гидразинзамещенные формы этих титаносиликатов, способные извлекать благородные металлы из водных растворов. Полученные продукты могут быть использованы для целей катализа и медицины, а также для выделения БМ в металлическом виде.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность за помощь в исследованиях и консультации сотрудникам ЦНМ КНЦ РАН, аналитических отделов ИХТРЭМС и ГИ КНЦ РАН: А.И. Николаеву, Г.Ю. Иванюку, В.Н. Яковенчуку, Г.О. Калашниковой, Л.Г. Герасимовой, А.Г. Касикову, Я.А. Пахомовскому, Е.Э. Савченко, А.В. Базай, И.Р. Елизаровой, Р.Г. Кушляеву, Н.В. Сербе. Исследования проводились при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации».

Литература

1. Yakovenchuk, V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A. Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A. Krivovichev S.V. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // American Mineralogist. 2009. Vol. 94. P. 1450–1458.
2. Мерьков А.Н., Буссен И.В., Гойко Е.А., Кульчицкая Е.А., Меньшиков Ю.П., Недорезова А.П. Раит и зорит – новые минералы из Ловозерских тундр // Записки ВМО. 1973. 102. № 1. С. 54–62.
3. Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu. Microporous titanosilicates of the lintsite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S.V.Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012. P. 229–238.
4. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Krivovichev S.V. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties // Minerals as advanced materials I. (Ed. S.V. Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008. P. 27–35.
5. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Kasikov A.G., Ivanyuk G.Yu. Ivanyukite-group minerals: crystal structure and cation-exchange properties // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S.V. Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012. P. 205–211.
6. Ганичева Я.Ю., Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю. Перспективы использования титанового сырья Кольского полуострова для синтеза микропористых титаносиликатов // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий. Материалы межрегиональной научно-технической конференции, Апатиты, 15-17 апреля 2015 г. (ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева). Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2015. С. 21 – 24.

7. Л. Одрид, Б. Огг. Химия гидразина. Перевод с английского Е.А. Яковлева. Под редакцией Я.М. Варшавского. Изд-во иностранной литературы. Москва. 1954, 237 с.
8. Методика определения концентрации гидразина йодометрическим методом. РД 34.37.305.13-97.

Сведения об авторах

Ганичева Ярослава Юрьевна,
инженер, Центр наноматериаловедения КолНЦ РАН, 184209, Россия, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14, e-mail: yaroslava.ksc_ras@mail.ru

Яничева Наталия Юрьевна,
инженер, Центр наноматериаловедения КолНЦ РАН, 184209, Россия, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14, e-mail: mage13@bk.ru

УДК 54.057:661.635.234

О. Е. Данчев, С. В. Аксенова, В. И. Иваненко

СИНТЕЗ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ И ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Аннотация

Разработан способ синтеза монофазных порошков на основе литированного фосфата переходного металла со структурой оливина состава $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) в водной среде для использования в качестве высоковольтного катодного материала литий-ионных аккумуляторов. Установлено, что проводимость материалов на основе синтезированных порошков превышает проводимость перспективного катодного материала на основе LiFePO_4 .

Ключевые слова:

катодные материалы, литий-ионные аккумуляторы, двойные фосфаты.

O. E. Danchev, S. V. Aksenova, V.I. Ivanenko

SYNTHESIS OF CATHODE MATERIALS BASED ON DOUBLE PHOSPHATES OF LITHIUM AND TRANSITION METAL IN AQUEOUS MEDIA

Abstract

There have been developed for synthesis of monophase, nano-size crystalline powders of the transition metal with the olivine structure of composition $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) in aqueous media for use as a high-voltage cathode material of lithium-ion batteries is developed. It is established that the conductivity of materials based on synthesized powders exceeds the conductivity of a promising cathode material based on LiFePO_4 .

Keywords:

cathode materials, lithium-ion batteries, double phosphates.

Сохранение и накопление энергии является важнейшей научно-технической задачей. Наиболее перспективным быстро развивающимся направлением автономной энергетики являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), что обусловлено их высокой удельной энергоемкостью (150-190 Вт·ч·кг⁻¹) по сравнению с другими типами энергоаккумулирующих устройств [1]. Литий-ионные аккумуляторы используются в различных портативных электронных устройствах (мобильные телефоны, персональные компьютеры), а также приборах медицинского назначения. Кроме того, бурное развитие наблюдается на рынке электротранспорта и приборов для сохранения «зеленой» (ветровой и солнечной) энергии. Современное мировое производство литий-ионных аккумуляторов исчисляется миллиардами штук в год [2]. Однако развитие современной техники требует создания автономных источников энергии с повышенными рабочими параметрами.

С целью повышения емкостных и мощностных характеристик аккумуляторов в последние годы проводятся интенсивные исследования по разработке новых по составу и структуре электродных материалов и новых методов их синтеза. В качестве перспективных рассматриваются катодные материалы на основе ортофосфатов лития и переходных металлов [3]. Одним из наиболее освоенных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов на основе данного класса соединений является ортофосфат железа и лития состава LiFePO₄ со структурой оливина. Однако, несмотря на относительно высокую удельную емкость, стабильность структуры в процессах заряда-разряда, LiFePO₄ обладает низкими значениями электронной проводимости и коэффициента диффузии катионов Li⁺, а также относительно невысоким рабочим потенциалом.

Для повышения рабочих характеристик представляют интерес структурные аналоги фосфата железа и лития - ортофосфаты состава LiMPO₄ (M - Mn, Co, Ni): литий-марганец-фосфата LiMnPO₄ литий- кобальт-фосфата LiCoPO₄ и литий-никель-фосфата LiNiPO₄. Окислительно-восстановительные пары Mn³⁺/Mn²⁺, Co³⁺/Co²⁺ и Ni³⁺/Ni²⁺ имеют больший окислительно-восстановительный потенциал относительно пары Li/Li⁺ по сравнению с потенциалом пары Fe³⁺/Fe²⁺. В таблице 1 приведены основные свойства этих катодных материалов [4].

Таблица 1. Свойства LiFePO₄, LiMnPO₄, LiCoPO₄ и LiNiPO₄ [4].

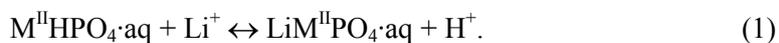
Катодный материал	Напряжение разряда vs. Li/Li ⁺ , В	Теоретическая емкость, мАч/г	Удельная энергия, Вт·ч	Плотность, г/см ³	Стоимость кВт/ч энергии, \$US
LiFePO ₄	3.4	170	578	3.6	158
LiMnPO ₄	4.1	171	701.1	3.4	150
LiCoPO ₄	4.8	167	801.6	3.7	142
LiNiPO ₄	5.1	167	851.7	3.9	123

Катодные материалы на основе LiMnPO₄, LiCoPO₄ и LiNiPO₄ характеризуются сравнимой электрохимической емкостью и высоким значением удельной энергии. Однако широкое применение этих материалов ограничено особенностями их получения, структурной неустойчивостью при деинтеркаляции Li⁺ и присущей им низкой ионной и электронной проводимостью при комнатной температуре.

Для повышения рабочих характеристик электродного материала необходимо использовать порошки высокой степени дисперсности, монофазности и стехиометричности состава продукта.

В настоящей работе исследован способ синтеза монофазных порошков на основе литированного фосфата переходного металла со структурой оливина состава $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) в водных средах, а также твердых растворов на их основе.

В основу синтеза монофазного наноразмерного порошка двойного ортофосфата переходного металла и лития положено использование высокогидратированных прекурсоров, в которых возможно количественное замещение протона гидрофосфатной группы на катион лития с образованием гидратированного двойного фосфата с заданным соотношением лития, переходного металла и фосфора [5]. В качестве таких прекурсоров для синтеза монофазных наноразмерных порошков двойных ортофосфатов состава $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) использовали $\text{M}^{\text{II}}\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$. Замещение протона на катион лития проходило по схеме:



Исследование проводили в водных средах в присутствии хлоридных и нитратных фоновых электролитов. Выбор фоновых электролитов обусловлен тем, что катионы переходных металлов образуют с хлорид- и нитрат-ионами гораздо менее устойчивые комплексы, чем с фосфат-ионами, и не препятствуют формированию соединения заданного состава.

Изучены концентрационные и температурные условия формирования гидратированных ортофосфатов кобальта (II), никеля (II) и марганца (II). Установлено, что при введении в раствор, содержащий катионы кобальта(II), никеля(II) или марганца(II), раствора фосфорной кислоты в соотношении P: Me(II)=1-8 при 20°C образуется монофосфатный комплекс состава $\text{M}^{\text{II}}\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$. Выделение из раствора $\text{Co}^{\text{II}}\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$ и $\text{Ni}^{\text{II}}\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$ наблюдается при pH среды более 5, а для $\text{Mn}^{\text{II}}\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$ – более 6. Увеличение соотношения P: Me (II) способствует более полному осаждению металлов в виде гидратированных прекурсоров состава $\text{M}^{\text{II}}\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$.

Процессу катионного замещения протонов на катионы лития в гидрофосфатных прекурсорах по схеме (1) способствует повышение температуры, величины pH и концентрации катионов лития.

Воздушно-сухие образцы порошков, синтезированные в водной среде, представляют собой рентгеноаморфные продукты.

Температурная обработка гидратированных прекурсоров, обеспечивает дегидратацию порошков с их последующей кристаллизацией в виде монофазных продуктов, соответствующих составам LiCoPO_4 , LiNiPO_4 и LiMnPO_4 (рисунок 1). Так дегидратация прекурсора состава $\text{LiCoPO}_4 \cdot \text{aq}$ заканчивается при 200-300°C, а экзотермический эффект кристаллизации наблюдается при 505-535°C (рисунок 2а), для $\text{LiNiPO}_4 \cdot \text{aq}$ дегидратация заканчивается при температуре более 300°C, а кристаллизация происходит при 580-585°C (рисунок 2б), для $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{aq}$ дегидратация начинается при температуре, близкой к 300°C, а кристаллизация заканчивается при 700°C (рисунок 2в).

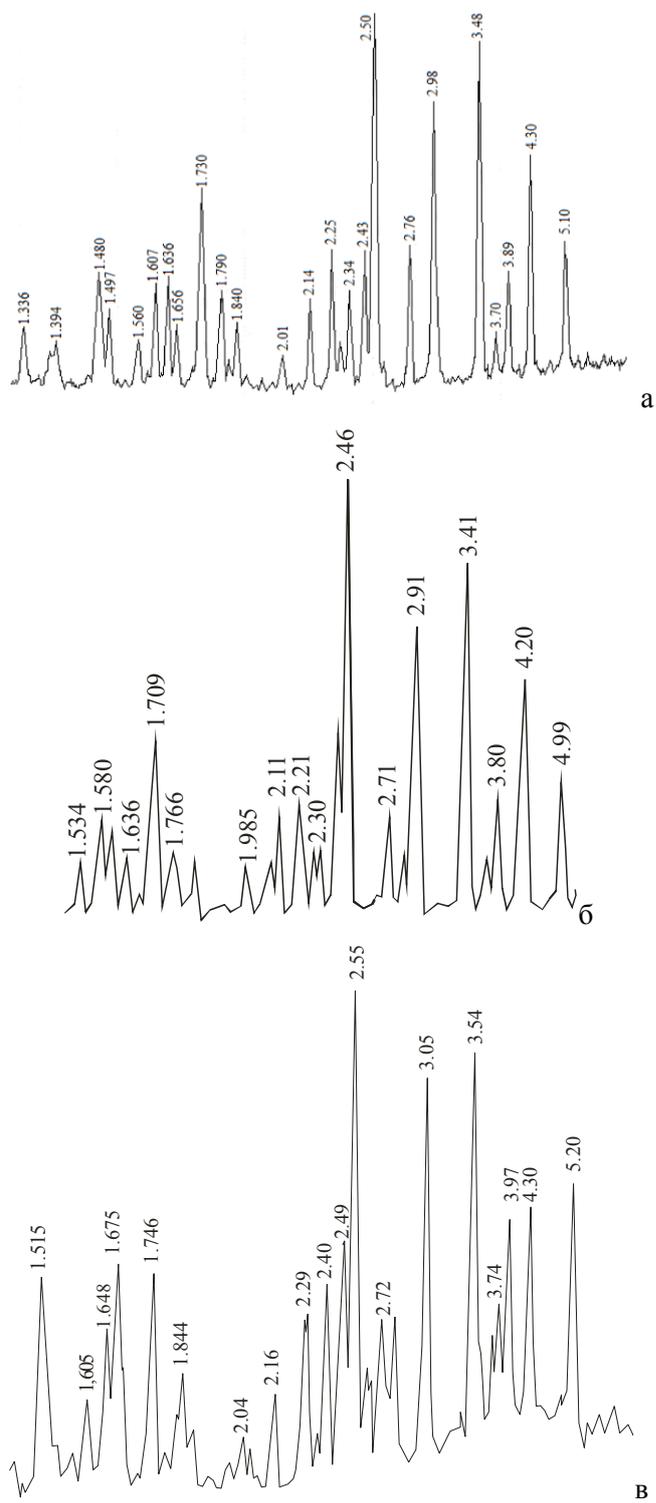


Рис. 1 Дифрактограммы монофазных порошков:
 а – LiCoPO₄, б – LiNiPO₄, в – LiMnPO₄.

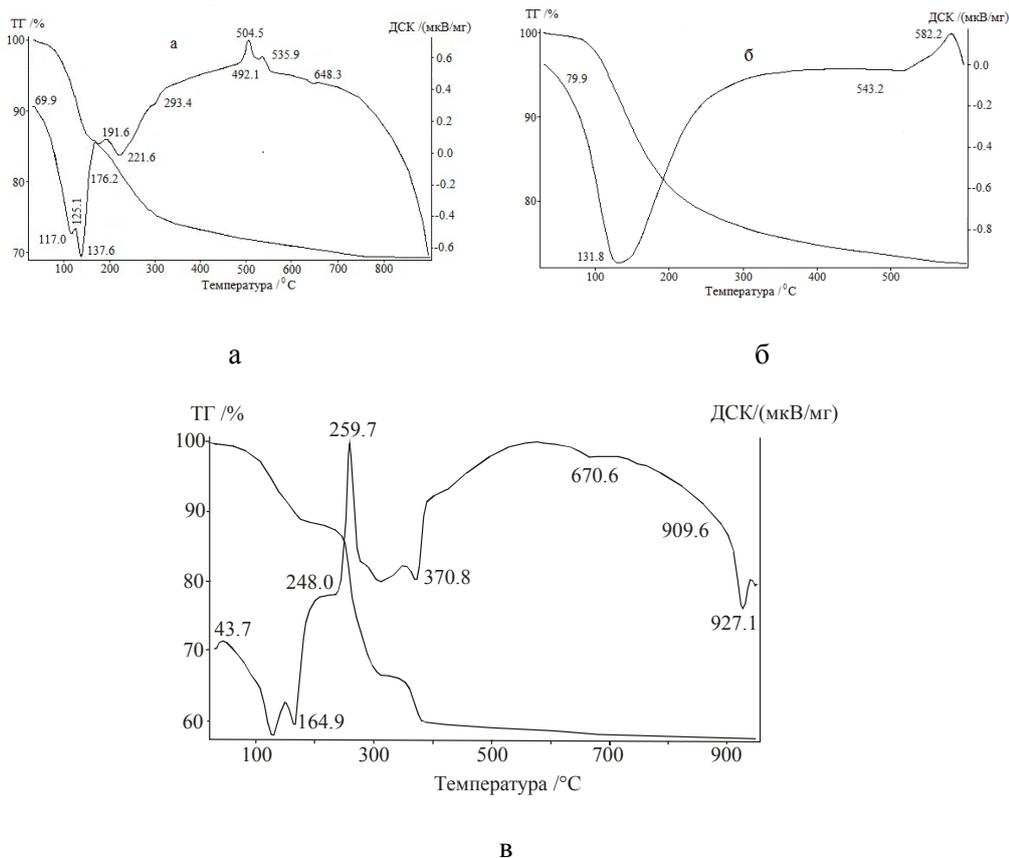


Рис.2. Результаты ДТА и ТГ гидратированных прекурсоров состава:
 а – $\text{LiCoPO}_4 \cdot \text{aq}$, б – $\text{LiNiPO}_4 \cdot \text{aq}$, в – $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{aq}$.

Изучены морфология и изменение размера частиц синтезируемых кристаллических порошков в зависимости от температуры и времени прокалики синтезируемого целевого продукта. При термообработке прекурсоров $\text{M}^{\text{II}}\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$ при 500°C в течение 1 часа образуются порошки, средний размер частиц которых составляет 180-200 нм, увеличение времени термообработки до 3 часов приводит к увеличению частиц до 420-440 нм. Увеличение температуры обработки порошка до 800°C в течение 1 часа приводит к возрастанию среднего размера частиц до 2 мкм.

Предложенный нами способ позволяет выбрать условия, обеспечивающие высокую однородность химического и фазового состава, а также наноразмерность и однородность морфологического строения синтезированных продуктов.

Подобраны условия прессования наноразмерных порошков состава LiMnPO_4 , LiNiPO_4 и LiCoPO_4 , позволяющие получать керамику, плотность которой составляет 90% от кристаллохимической. Определена проводимость материалов на основе порошков LiMnPO_4 , LiNiPO_4 и LiCoPO_4 при 25°C (для указанных соединений она составила 10^{-7} См/см).

Достижение более высоких значений проводимости возможно при допировании данных соединений катионами иновалентных соединений или созданием композитов с литийпроводящим электролитом.

Литература

1. А. Б. Ярославцев, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 84 (8) (2015), с. 826-852.
2. А. Ю. Цивадзе, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин. Фундаментальные проблемы литий-ионных аккумуляторов // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2013, том 49, №2, с. 149-154.
3. О. А. Подгорнова, Н. В. Косова. Структура и электрохимические свойства твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ - высоковольтных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов // Химия в интересах устойчивого развития 22(2014) 55-61.
4. Howard W. F., Spotnitz R. M. Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries // J. Power Sources. – 2007. – V. 165, № 2. – P. 887-891.
5. Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Udalova I.A., Rosenbluh M., Kaganovskii Yu., Zdobina S.V., Kalinnikov V.T. Synthesis of fine powders of KTP-group compounds of stoichiometric composition // Powder Technology. 2006. V. 166. P. 24-29.

Сведения об авторах

Данчев Олег Евгеньевич студент,

IV курс, бакалавриат, Апатитский филиал Мурманский государственный технический университет, г. Апатиты, moonbelko@gmail.com

Аксенова Светлана Владимировна,

старший инженер, ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, г. Апатиты, aksenova@chemy.kolasc.net.ru

Иваненко Владимир Иванович,

зав. лабораторией, д. т. н., ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, г. Апатиты, ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

УДК 661.682

Д. С. Добровольский, С. И. Маракулин, А. А. Серцова, Е. В. Юртов

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ОБОЛОЧЕК ОКСИДА КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Аннотация

С помощью жидкофазного способа были получены наночастицы соединений металлов, покрытые оболочкой SiO_2 . Основой для создания структур были выбраны наночастицы оксида цинка и оксида железа.

Ключевые слова:

композиционные материалы, наночастицы, оксид кремния.

D. S. Dobrovolskii, S. I. Marakulin, A. A. Sertsova, E. V. Yurtov

DEVELOPMENT OF THE METHOD OF OBTAINING SILICON OXIDE SHELLS ON THE SURFACE OF METAL COMPOUNDS NANOPARTICLES

Abstract

The nanoparticles of metal compounds coated with SiO₂ were obtained by liquid-phase method. The basis for the creation of structures were selected nanoparticles of zinc oxide and iron oxide.

Keywords:

composite materials, nanoparticles, silicon oxide.

Поверхностная модификация наночастиц соединений металлов оксидом кремния при создании композиционных материалов на основе полиэфирных, полиуретановых, эпоксидных и других смол, дает значительный эффект улучшения заданных характеристик материала. Существующие методы получения наночастиц соединений металлов, покрытых оболочкой SiO₂, являются экономически не обоснованными для применения в сфере производства полимерных композиционных материалов и покрытий. Поэтому перспективным направлением является разработка малозатратных и технологически простых методов синтеза структур «ядро-оболочка» на основе SiO₂ и наночастиц соединений металлов.

В работе наночастицы соединений металлов, покрытые оболочкой SiO₂, получали жидкофазным способом, используя в качестве прекурсора метасиликат натрия. Метод получения основан на осаждении SiO₂ на наночастицы соединений металлов. Процесс получения наночастиц оксида кремния описан в работе [1]. Основой для создания структур «ядро-оболочка» были выбраны наночастицы оксида цинка со средним диаметром 50 нм и наночастицы оксида железа со средним диаметром 80 нм. Соответствующие методики получения используемых наночастиц описаны в работах [2] и [3].

Для определения размера наночастиц оксида цинка и оксида железа, покрытых оболочкой SiO₂ в растворе, был использован анализатор Zetasizer Nano ZS. Визуализация, изучение морфологии и размера полученных наночастиц со структурой «ядро-оболочка» осуществлялось при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-101, качественный анализ проводили с использованием ИК-Фурье микроскопии, на оборудовании Nicolet 380.

Результаты, полученные с помощью ПЭМ, подтверждают формирование наночастиц со структурой «ядро-оболочка» (ZnO@SiO₂ и Fe₃O₄@SiO₂). Наличие оксида кремния на поверхности наночастиц оксида цинка и оксида железа подтверждается данным ИК-Фурье спектроскопии по наличию колебательного спектра, характерного энергии возбуждения фрагментов молекулы Si-O-Si. Экспериментально полученные значения диаметра оболочек SiO₂ подтверждаются проведенным теоретическим расчетом.

В результате исследований был разработан метод покрытия наночастиц соединений металлов оболочкой оксида кремния. За счет используемых в разработанном методе синтеза исходных веществ, данный способ является экономически целесообразным для применения в области создания полимерных композиционных материалов.

Литература

1. Добровольский Д.С., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Получение наночастиц диоксида кремния методом контролируемого осаждения из раствора // V Международная конференция-школа по химической технологии, сборник тезисов, Волгоград, 16-20 мая 2016 г., Т.1, с. 223-224.
2. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов - замедлители горения для полимерных композиционных материалов. Российский химический журнал, 2015, т.59, №3, с.78-85.
3. Мурадова А.Г. Получение наночастиц оксидов железа с заданным размером для терморегулирующих покрытий и магнитных жидкостей // диссертация, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2013

Сведения об авторах

Добровольский Денис Сергеевич,

магистрант 2 курса, кафедра наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева
123480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20
Эл. почта: gog227@yandex.ru

Маракулин Станислав Игоревич,

аспирант, кафедра наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Серцова Александра Анатольевна,

доцент, к.х.н., кафедра наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Юртов Евгений Васильевич,

член-корр. РАН, д.х.н., профессор заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
Эл. почта: rector@muctr.ru

УДК 544.773.32

А. А. Ефименков, Д. А. Быданов, М. Ю. Королёва, Е. В. Юртов

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ «МАСЛО-В-ВОДЕ» СМЕСЯМИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И НЕИОНОГЕННОГО ПАВ

Аннотация

Исследовано влияние pH дисперсионной среды на седиментационную устойчивость эмульсий типа "масло-в-воде". Изучено влияние наночастиц, ПАВ и их смеси на дисперсность эмульсий.

Ключевые слова:

эмульсии, поверхностно-активные вещества, стабилизация, диоксид кремния.

A. A. Efimenkov, D. A. Bydanov, M. Yu. Korolyova, E. V. Yurtov

STABILIZATION OF "OIL-IN-WATER" EMULSIONS BY MIXTURES OF SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES AND NONIONOGENOUS SAS

Abstract

The effect of the dispersion medium pH on the sedimentation stability of oil-in-water emulsions was studied. The effect of nanoparticles, surfactants and their mixtures on the dispersion of emulsions was studied.

Keywords:

emulsions, surfactants, stabilization, silicon dioxide.

Эмульсии - термодинамически неустойчивые дисперсные системы, для стабилизации которых требуется введение ПАВ, ВМС или коллоидных частиц [1]. Адсорбция твердых коллоидных частиц на межфазной границе приводит к образованию слоя частиц вокруг капель, который стерически препятствует их сближению, таким образом, стабилизируя капли от коалесценции. Однако большинство немодифицированных частиц, диспергированных в водной или масляной фазе, как правило, остаются в объеме жидкости, а не адсорбируются на межфазной границе. Введение ПАВ в эмульсии, содержащие коллоидные частицы, изменяет смачиваемость последних, что приводит к их адсорбции на поверхности капель [2, 3].

Для эффективной стабилизации эмульсий коллоидные частицы должны обладать промежуточной смачиваемостью обеими жидкими фазами и должны быть слабо флокулированы [4,5]. Эти свойства можно контролировать, модифицируя поверхность частиц.

В данной работе было исследовано влияние pH дисперсионной среды на седиментационную устойчивость эмульсий типа "масло-в-воде", стабилизированных положительно заряженными наночастицами диоксида кремния (Ludox CL), неионогенным ПАВ Tween 80, а также смесью наночастиц и Tween 80. Изучено влияние наночастиц, ПАВ и их смеси на дисперсность эмульсий.

Для получения эмульсий были использованы следующие реактивы: углеводородное масло (Britol 20, USP), Tween 80 (Sigma Aldrich), Ludox CL (30 мас.% суспензия наночастиц SiO₂ в воде, Aldrich), бидистиллированная вода.

Объемная доля дисперсной фазы - углеводородного масла в эмульсиях составляла 0,5. Дисперсионная среда эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO₂, представляла собой 3 мас.% водную дисперсию золя Ludox CL. В случае стабилизации ПАВ - 10 мМ водный раствор Tween 80. Эмульсии, стабилизированные смесью Ludox CL / Tween 80, в качестве дисперсионной среды имели 3 мас.% водную дисперсию наночастиц SiO₂ с концентрацией Tween 80 10 мМ.

Прямые эмульсии, стабилизированные смесями Ludox CL / Tween 80, получали следующим образом. К суспензиям наночастиц добавляли водный раствор Tween 80. pH полученной смеси доводили до 2, 4, 6 и 8 с помощью 0,5 М раствора NaOH или HCl. Затем добавляли углеводородное масло и диспергировали смесь в течение 2 мин со скоростью 12 000 об/мин.

Изучение устойчивости эмульсий проводилось при температуре 25°C. После получения эмульсий с течением времени происходило постепенное

отслаивание части водной фазы, которое сопровождалось увеличением доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии. Через ~2 недели отслаивание водной фазы практически прекращалось. В Таблице 1 приведены значения доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 2 недели после получения эмульсий.

Таблица 1. Влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных Ludox CL, Tween 80 и смесью Ludox CL / Tween 80, к обратной седиментации

pH	2	4	6	8
Стабилизатор	Ludox CL			
Доля дисперсной фазы	-	-	0,73±0,03	0,50±0,03
Стабилизатор	Tween 80			
Доля дисперсной фазы	0,82±0,03	0,80±0,03	0,80±0,03	0,81±0,03
Стабилизатор	Tween80 / Ludox CL			
Доля дисперсной фазы	0,76±0,03	0,78±0,03	0,81±0,03	0,60±0,03

Эмульсии, стабилизированные только положительно заряженными наночастицами Ludox CL, при низких значениях водородного показателя дисперсионной среды являлись неустойчивыми к коалесценции и расслаивались на составляющие фазы практически сразу после получения. Протекание коалесценции можно объяснить тем, что золи Ludox CL в данном диапазоне pH являлись устойчивыми к агрегации. Поэтому наночастицы медленно адсорбировались на поверхности капель дисперсной фазы, не приводя к стабилизации эмульсий.

Увеличение pH дисперсионной среды до 6 приводило к образованию эмульсий устойчивых к коалесценции, что было связано со снижением агрегативной устойчивости золя и образованием сетчатых агрегатов наночастиц SiO₂ в объеме дисперсионной среды. Формирование данных структур препятствовало сближению капель дисперсной фазы и последующей коалесценции. Дальнейшее увеличение pH до 8 приводило к образованию регулярной структуры в дисперсионной среде, напоминающей гель. Такие эмульсии являлись устойчивыми к обратной седиментации, отслаивания дисперсионной среды в них не наблюдалось.

Эмульсии, стабилизированные Tween 80, были неустойчивы к обратной седиментации. Изменение pH дисперсионной среды в таких эмульсиях не приводило к изменению их устойчивости. Доля дисперсной фазы в результате отслаивания дисперсионной среды увеличивалась в среднем до 0,80.

При стабилизации эмульсий смесью Tween 80 / Ludox CL в диапазоне pH от 2 до 6 концентрация дисперсной фазы в них увеличивалась практически до тех же значений, как и в случае с Tween 80. Возможно, что стабилизация капель дисперсной фазы происходила только за счет адсорбции молекул ПАВ. С увеличением pH дисперсионной среды до 8 доля дисперсной фазы в эмульсиях возрастала до 0,60, что свидетельствует о стабилизации эмульсий как молекулами ПАВ, так и наночастицами SiO₂.

Исследование эмульсий с водородным показателем дисперсионной среды равным 8, стабилизированных Ludox CL, Tween 80, Ludox CL / Tween 80, с помощью оптической микроскопии (рис. 1) показало, что капли дисперсной

фазы в эмульсиях, стабилизированных Ludox CL, имели средний размер 25 мкм. При использовании в качестве стабилизатора Tween 80 распределение становилось наиболее узким, максимум на гистограмме соответствовал каплям диаметром 4 мкм. В случае стабилизации эмульсий смесью Ludox CL / Tween 80 средний диаметр капель был равен 6 мкм.

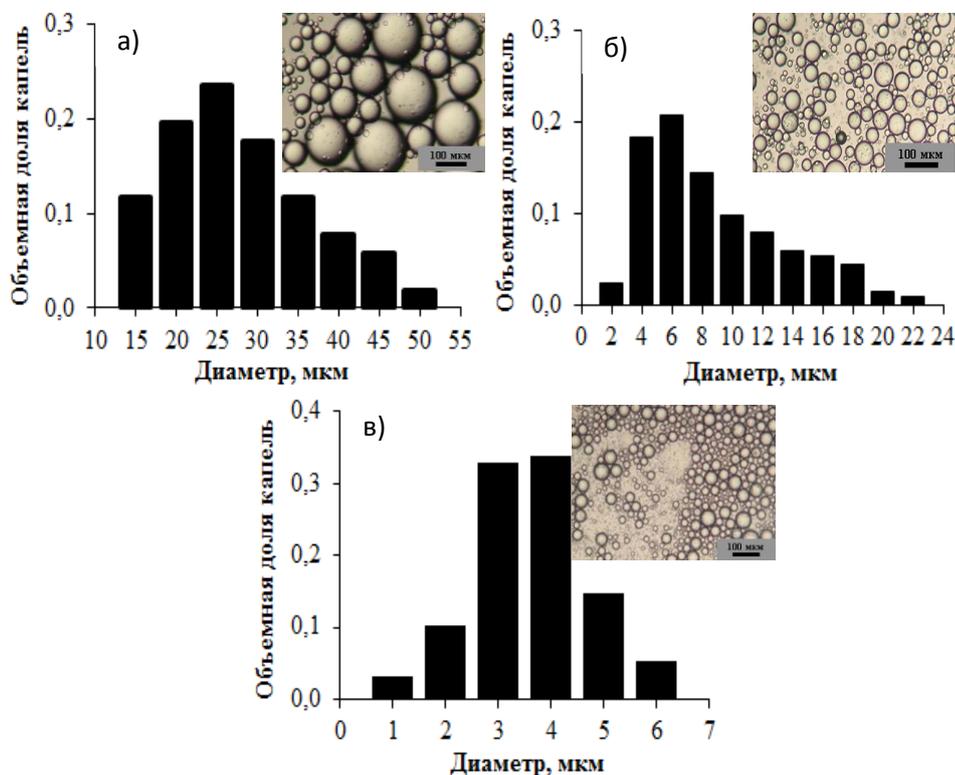


Рис. 1. Распределения капель дисперсной фазы по размерам и изображения эмульсий, стабилизированных а) Ludox CL, б) Tween80 / Ludox CL, в) Tween 80. рН дисперсионной среды - 8.

Таким образом, устойчивыми к агрегации и обратной седиментации являются эмульсии, стабилизированные Ludox CL и смесью Tween 80 и Ludox CL, при рН дисперсионной среды, равном 8. Такие эмульсии перспективны для использования в косметических и фармацевтических препаратах для инкапсулирования биологически-активных и лекарственных соединений.

Литература

1. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. 2016. Vol. 2. № 4. P. 233–239.
2. Velev O.D., Furusawa K., Nagayama K. Assembly of Latex Particles by Using Emulsion Droplets as Templates. 2. Ball-like and Composite Aggregates // Langmuir. 1996. Vol.12. № 10. P. 2385-2391.

3. Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение прямых эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO₂ // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 102-104.
4. Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. Vol. 100–102. P. 503–546.
5. Быданов Д.А., Паламарчук К. В., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Получение прямых эмульсий, стабилизированных смесью положительно и отрицательно заряженных наночастиц SiO₂ в кислой среде // Успехи в химии и технологии. 2016. Т. 30. № 12. С. 9-11.

Сведения об авторах

Ефименков Андрей Алексеевич,

бакалавр 4 курс, кафедра наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
Эл. почта: Efimenkoff67@mail.ru

Быданов Дмитрий Александрович

аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Королёва Марина Юрьевна,

д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
m.yu.kor@gmail.com

Юртов Евгений Васильевич,

член-корр. РАН, д.х.н., профессор заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
Эл. почта: rector@muctr.ru

УДК 546.59: 546.171.5: 66.081

Д. А. Зенова, Я. Ю. Ганичева, Г. О. Калашникова

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ ГРУПП ЗОРИТА И ЛИНТИСИТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация

Отработана схема устойчивого получения синтетического Na-аналога природного титаносиликатылентисита – АМ-4. Проведено модифицирование АМ-4 и ETS-4 ионами гидразиния. Показана возможность извлечения благородных металлов из их хлоридного раствора полученными N₂H₅-титаносиликатами при изменении отношении твердой фазы сорбента к жидкой фазе раствора.

Ключевые слова:

АМ-4, ETS-4, модифицирование, гидразин, сорбция, благородные металлы.

D. A. Zenova, Ya. Yu. Ganicheva, G. O. Kalashnikova

SYNTHESIS AND USE OF ANALOGUES OF NATURAL TITANOSILICATES OF THE GROUPS OF ZORITE AND LINTISITE AS SORBENTS OF NOBLEMETALS

Abstract

The scheme of stable production of a synthetic Na-analog of natural titanosilicatelintisite - AM-4 has been worked out. Modification of AM-4 and ETS-4 with hydrazinium ions was carried out. The possibility of extracting noble metals from their chloride solution with the obtained N_2H_5 -titanosilicates is shown with a change in the ratio of the solid phase of the sorbent to the liquid phase of the solution.

Keywords:

AM-4, ETS-4, modification, hydrazine, sorption, noble metals.

Введение

Синтетические аналоги природных титаносиликатных минералов можно считать перспективными материалами ввиду наличия у них необходимых для современной промышленности функциональных свойств.

Востребованность синтетических титаносиликатов определяется широким спектром их функциональных свойств, а также высокой устойчивостью в широком диапазоне температур и значений pH. Это предполагает возможность их применения для создания минерально-органических композиций для медицинских целей, компонентов устройств электронной техники, в качестве фотокатализаторов, создания матриц различных композиционных материалов и в других областях. Важную промышленную ценность эти материалы могут представлять в качестве сорбентов как для очистки сточных вод и жидких радиоактивных отходов, так и для извлечения благородных металлов. Ограниченность информации по синтезу аналогов природных титаносиликатов из доступных сырьевых источников, и практически полное отсутствие данных по их использованию в качестве сорбентов благородных металлов требует проведения дополнительных исследований в этом направлении.

Титаносиликаты с гетерокаркасными структурами склонны проявлять ионообменные свойства. Некоторые из них эффективно используются в американской промышленности для селективного извлечения радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из водных растворов [1]. Например, аналог зорита – ETS-4 (Engelhard titanosilicate-4) и аналог ситинакита – IONSIV IE-911.

Наиболее эффективным сорбентом по отношению к данным радионуклидам и многим другим катионам является синтетический иванюкит SIV (SyntheticIvanykite) (аналог иванюкита-Na) [2]. Кроме того, гидразинзамещенная форма иванюкита проявляет заметные сорбционные свойства по отношению к благородным металлам. При этом образование обменных форм с гидразином протекает при нормальных условиях [3].

Для определения подобных свойств у других титаносиликатов на основании известных данных по сорбционным свойствам замещенной формы синтетического иванюкита в отношении благородных металлов, были проведены аналогичные опыты с гидразинсодержащими образцами синтетического аналога линтисита AM-4 (Aveiro-Manchester-4) и зорита ETS-4.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение поведения указанных синтетических материалов в процессе модифицирования ионами гидразиния, а также изучение их сорбционного поведения по отношению к благородным металлам.

Для этих целей титаносиликаты ETS-4 и AM-4 были получены при гидротермальном синтезе с применением одно- и трехступенчатого охлаждения и нагревания реакционной смеси, соответственно [4]. Процесс модифицирования ионами гидразиния титаносиликатов AM-4 и ETS-4 проводили путем контактирования с солянокислотным раствором гидразина $N_2H_4 \cdot 2HCl$. Впервые подобные эксперименты были проведены на природном титаносиликате иванюките [5,6].

Методика исследования и полученные результаты

Впервые синтез аналога природного титаносиликата линтисита $Na_3LiTi_2[Si_4O_{14}] \cdot 2H_2O$ был осуществлен М. С. Дадачевым и его коллегами [7]. Они получили микропористый каркасный титаносиликат AM-4, $Na_3(Na,H)Ti_2O_2[Si_2O_6]_2 \cdot 2H_2O$, со структурой линтисита, в которой «сшивающие» катионы представлены не литием, а натрием [8].

В настоящей работе синтез AM-4 осуществляли в автоклавах объемом 100 и 450 мл при более полном объеме их загрузки, чем это делали ранее. Была отработана трехступенчатая схема получения монофазного AM-4 [9] с использованием разных источников титана, что позволяет выбрать наиболее рациональный метод синтеза.

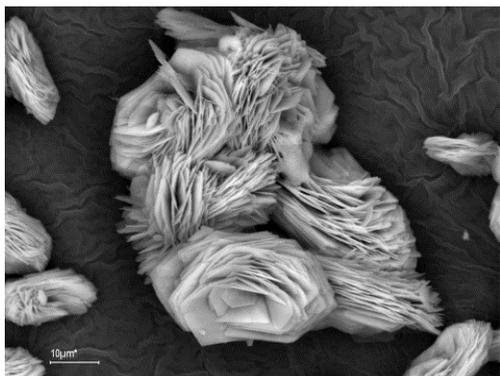
В случае использования автоклава объемом 450 мл источником титана служила перекристаллизованная соль сульфат титанила и аммония (СТА — $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$). При использовании автоклава объемом 100 мл источником титана был $TiCl_3$ (20% р-р в 2 моль/л HCl). В обоих случаях соотношение компонентов оставалось примерно одинаковым: $Na_2O:SiO_2:TiO_2:H_2O=5.6 : 3.1 : 1.0 : 123.59$ (для СТА) и 130.4 (для $TiCl_3$).

Процесс синтеза осуществляли в три этапа. На первом этапе автоклав помещали в муфельную печь и нагревали до температуры 230°C. По истечению 15 часов автоклав охлаждали до 150°C и выдерживали при этой температуре в течение 4 часов, после чего снова нагревали до 230°C и продолжали синтез еще 64 часа. После этого автоклав охлаждали до 100°C и после 4-х часовой выдержки при этой температуре автоклав подвергали третьей стадии нагрева до 230°C с его последующим резким охлаждением в проточной воде.

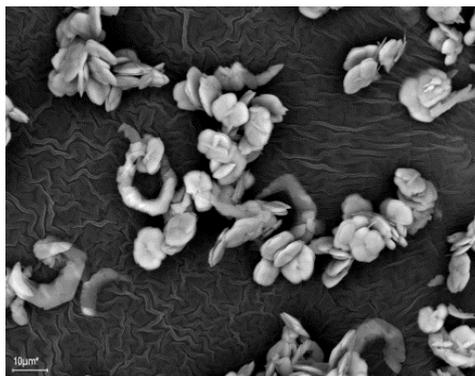
После фильтрования и высушивания морфология полученных продуктов была оценена методом сканирующей электронной микроскопии (Аналитический отдел ГИ КНЦ РАН). Из полученных результатов видно, что при использовании различных источников титана и изменении объема автоклава получены разные продукты: в первом случае – практически монофазный AM-4 (рис.1,а), во втором – практически монофазный натисит (рис.1,б).

Далее полученный продукт AM-4, параллельно с ранее синтезированными образцами ETS-4 был подвергнут модифицированию ионами гидразиния из свежеприготовленного раствора солянокислого гидразина $N_2H_4 \cdot 2HCl$ с $C_{N_2H_4} = 0.57$ г/л.

Процесс вели при комнатной температуре в течение 2-3 часов и отношении твердой фазы сорбента к жидкой фазе раствора (Т:Ж) 1:100. Отделение твердой фазы от жидкой и её промывку осуществляли в процессе центрифугирования, сушку проводили при комнатной температуре. Морфология частиц после модифицирования ионами гидразиния не изменяется (рис.2).

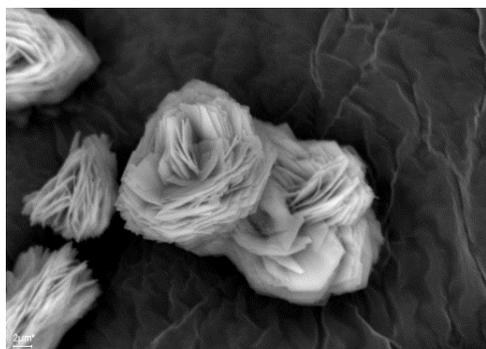


(a)

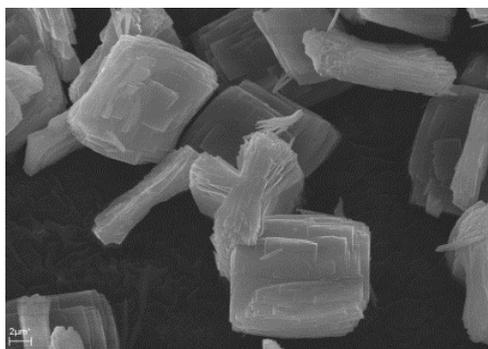


(б)

Рис.1. SEM-изображения продуктов синтеза:
 (а)-«розетки» АМ-4, полученные при использовании перекристаллизованной СТА, (б)-«кольца» натасита, полученные при использовании $TiCl_3$



(a)



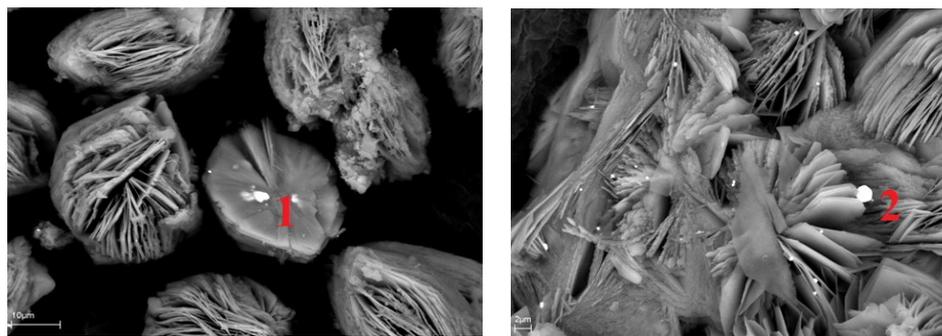
(б)

Рис.2. SEM-изображения продуктов модифицирования: (а)-розетки N_2H_5 -АМ-4;
 (б)- частицы N_2H_5 -ETS-4

Полученные гидразинзамещенные образцы были использованы для извлечения благородных металлов из хлоридного Au,Pt,Pd-содержащего раствора с концентрацией по HCl 1.25 М. Процесс вели при варьировании Т:Ж. Время обработки титаносиликатов составляло 3 часа. Отделение твердой фазы и промывку осуществляли в процессе центрифугирования, сушку проводили при комнатной температуре.

Атомно-эмиссионным методом (Аналитический отдел ИХТРЭМС КНЦ РАН) было определено содержание катионов благородных металлов в растворах до и после сорбции. Содержание благородных металлов в исходном растворе составляло, мг/л: Au = 205.7; Pt = 88.5 ;Pd = 87.5.

Для N_2H_5 -АМ-4 при Т:Ж 1:400 сорбционная обменная емкость (СОЕ) для Au соответствует 60 мг/г, а при 1:800 – СОЕ = 125 мг/г. Степень извлечения ($R_{Au, \%}$) в обоих случаях составляет около 75 % при этом Pt и Pd практически не извлекаются ($R_{Pt}=2-14\%$ и $R_{Pd}=2-4\%$), рис. 3(а) и 3(б).



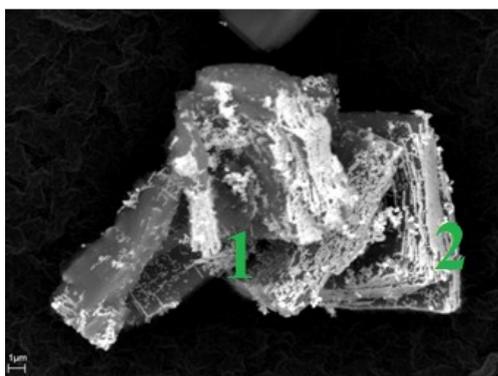
(a)

(б)

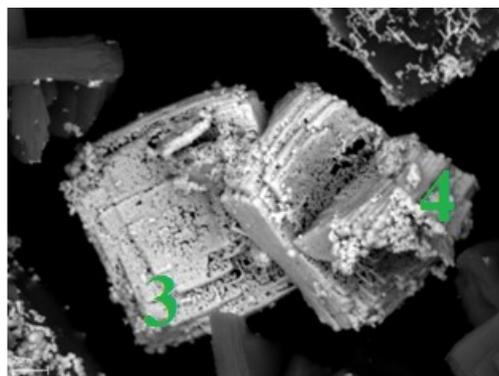
Рис.3. BSE-изображения розеток AM-4 после сорбции благородных металлов при соотношениях (а)-1:400 и (б)-1:800. Цифрами 1 и 2 отмечено золото (белые участки)

Для N_2H_5 -ETS-4 при Т:Ж=1:400 СОЕ по Au составляет 81 мг/г и при Т:Ж=1:800 – СОЕ=162 мг/г. R_{Au} в обоих случаях около 99 %, но при этом в отличие от N_2H_5 -AM-4 платина и палладий извлекаются в значительном количестве (при Т:Ж=1:400 – по Pt СОЕ=28 мг/г, R=82% и по Pd СОЕ=34 мг/г, R=99%; при Т:Ж=1:800 – по Pt СОЕ=31 мг/г, R= 44% и по Pd СОЕ=56 мг/г, R= 82%). Это также согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии (рис.4а,б), по результатам которой поверхность покрывается смесью всех, представленных в растворе, благородных металлов.

При соотношении Т:Ж=1:1200 СОЕ составляет 245 мг/г, R_{Au} =99% при этом платина и палладий практически не извлекаются. Следует отметить, что при этом соотношении наблюдается наибольшая сорбционная емкость N_2H_5 -ETS-4 по золоту, приближающаяся к максимальной для SIV (268 мг/г). По результатам оценки морфологии твёрдых продуктов сорбции происходит распределение Au по поверхности сорбента (рис. 5).



(a)



(б)

Рис.4. BSE-изображения частиц ETS-4 после сорбции благородных металлов: (а)-при Т:Ж=1:400, (б)-при Т:Ж=1:800. Цифрами 1–4 отмечены области выделения смеси платиновых металлов.

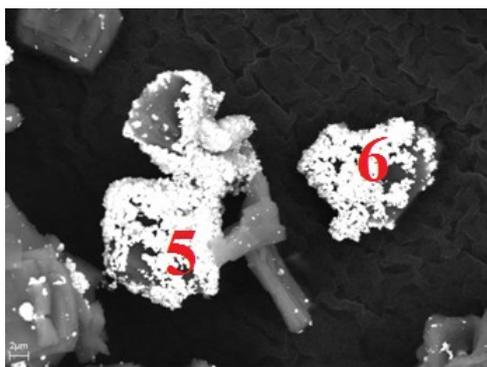


Рис.5. BSE-изображение частиц ETS-4 после сорбции благородных металлов при Т:Ж=1:1200. Цифрами 5-6 отмечены области выделения золота

Выводы

1. Показано, что при четырехкратном увеличении объема автоклава и соответственно объема загружаемой смеси, по сравнению с ранее использованными при синтезе АМ-4 [7], а также применением в качестве источника титана соли СТА, качество получаемого АМ-4 сохраняется.

2. Установлены условия модифицирования АМ-4 и ETS-4 ионами гидразина из солянокислого раствора гидразина при нормальных условиях.

3. Показано, что N_2H_5 -замещенные АМ-4 и ETS-4 обладают сорбционной способностью по отношению к благородным металлам. Так для N_2H_5 -АМ-4 достигнуто селективное извлечение золота из Au,Pt,Pd-содержащего раствора (СОЕ=60 мг/г при Т:Ж=1:400 и 125 мг/г при Т:Ж=1:800). В случае N_2H_5 -ETS-4 в тех же условиях извлекаются все три металла, а при Т:Ж=1:1200 наблюдается селективное извлечение золота и наибольшая СОЕ=245мг/г ($R_{Au}=99\%$), приближенная к максимальной СОЕ SIV по Au (268 мг/г).

Литература

1. Николаев, А.И., Иванюк, Г.Ю., Кривовичев, С.В., Яковенчук, В.Н., Пахомовский, Я.А., Герасимова, Л.Г., Маслова, М.В., Селиванова, Е.А., Спиридонова, Д.В., Коноплева, Н.Г. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза // Вестник Кольского научного центра РАН. 2010. № 3. С. 51–62.
2. Бритвин С.Н., Герасимова Л.Г., Иванюк Г.Ю., Калашникова Г.О., Кржижановская М.Г., Кривовичев С.В., Марарица В.Ф., Николаев А.И., Огинова О.А., Пантелеев В.Н., Хандобин В.А., Яковенчук В.Н., Яничева Н.Ю. Применение титаносодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа SYNROC // Химическая технология. – 2015. - № 4. – С. 229-238.
3. Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О. Синтетический иванюкит – перспективный ионообменный материал // Вестник МГТУ, 2014, Т. 17, № 1, С. 106 – 111.
4. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V. et al. Ivanyukite-group minerals: Crystal structure and cation-exchange properties. Minerals as advanced materials II. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 205-213, 2012.

5. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Krivovichev S.V. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties // Minerals as advanced materials I. (Ed. S.V. Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008. P. 27–35.
6. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Kasikov A.G., Ivanyuk G.Yu. Ivanyukite-group minerals: crystal structure and cation-exchange properties // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S.V. Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012. P. 205–211.
7. Dadachov M. S., Rocha O., Ferreira A., Lin Z., Anderson M. W. Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]\cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ // Chem. Commun., 1997. P. 2371-2372.
8. Merlino S., Pasero M., Khomyakov A.P. The crystal structure of lintisite, $\text{Na}_3\text{LiTi}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new titanosilicate from Lovozero (USSR) // Zeitschrift für Kristallographie, 1990. Vol. 193. P. 137 -148.
9. Калашникова Г.О. Получение новых сорбентов цезия, серебра и иода путём обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов (синтез, свойства и перспективы использования): Автореферат диссертации канд. техн. наук. – Апатиты.- 2016.

Сведения об авторах

Зенова Дарья Александровна,
АФ МГТУ, студент 4 курс,
e-mail: darya.zenova.95@mail.ru

Ганичева Ярослава Юрьевна,
Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, инженер,
e-mail: yaroslava.ksc_ras@mail.ru

Калашникова Галина Олеговна,
Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, к.т.н., младший научный сотрудник,
e-mail: galka27_89@mail.ru

УДК 546.05:544.643.076.2

Н. А. Калинин, Ю. М. Коштыл, А. М. Румянцев, И. А. Черепкова

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ И $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Аннотация

Катодные материалы с формулами $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$ были синтезированы путём распыления водных растворов солей металлов и последующего отжига полученных порошков. Показано влияние параметров синтеза на распределение частиц по размерам. Структура, рассматриваемых в работе, катодных материалов исследована с помощью рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Определены значения разрядной удельной ёмкости в зависимости от силы тока разряда. Максимальные значения ёмкости при разряде в интервале потенциалов 2.8–4.8 В относительно потенциала лития составили 250 мАч/г (C/4) и 265 мАч/г (C/20) для $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$, соответственно.

Ключевые слова:

литий-ионный аккумулятор, обогащенные литием катодные материалы, литированные оксиды переходных металлов.

N. A. Kalinin, Yu. M. Koshtyal, A. M. Rumyantsev, I. A. Cherepkova

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF LITHIUM-RICH CATHODE MATERIALS $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ AND $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$ FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Abstract

Cathode materials with the formulas $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$ were synthesized by spraying aqueous solutions of metal salts and subsequent annealing of the resulting powders. The effect of the synthesis parameters on the particle size distribution is shown. The structure of the cathode materials considered in the study was studied by means of X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The values of the discharge specific capacitance are determined as a function of the discharge current. The maximum capacitance values for a discharge in the 2.8-4.8 V potential range relative to the lithium potential were 250 mAh/g (C/4) and 265 mAh/g (C/20) for $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$, respectively.

Keywords:

Lithium-ion battery, lithium-rich cathode materials, lithiated transition metal oxides.

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) обладают высокой удельной энергией, мощностью и ресурсом. В этой связи ЛИА применяют при изготовлении батарей для портативных электронных устройств, гибридных автомобилей, авиа- и космической техники. Усовершенствование ЛИА связано с разработкой технологии изготовления и материалов для их изготовления. Повышение удельной энергии ЛИА может быть достигнуто за счёт использования более энергоёмких анодных и катодных материалов.

Одним из классов активных катодных материалов, рассматриваемых исследователями для увеличения удельной ЛИА, являются слоистые обогащенные литием и марганцем оксиды (LMR), состав которых может быть представлен в виде $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, 0 < x < 1$) [1]. $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ является одним из наиболее изученных материалов данного класса. Несмотря на высокую удельную ёмкость и среднеразрядный потенциал данному материалу свойственны такие недостатки как уменьшение среднеразрядного потенциала в процессе циклирования, низкий коэффициент диффузии и насыпная плотность. В этой связи поиск новых соединений с менее выраженными недостатками и сопоставимой удельной ёмкостью является актуальной задачей.

В данной работе было показано влияние параметров синтеза на размер частиц активных катодных материалов и проведено сопоставление разрядных ёмкостей в зависимости от скоростей разряда активных катодных материалов близкого состава $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$.

Синтез катодных материалов

С целью получения катодных материалов навески нитратов ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4055-78, ЧДА, $m=3,11$ г), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4528-78, ЧДА, $m=3,11$ г), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 143224.1210, Ч, $m=11,47$ г), $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 10562-76, ХЧ, $m=12,30$ г)) или ацетатов ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich 98%, $m=3.25$ г), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich 99%, $m=3.25$ г), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich 99%, $m=13.25$ г),

$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich 99%, $m=12.77$ г) растворяли в нагретом до 50°C и постоянно перемешиваемом 0.3М растворе (100 мл) лимонной кислоты (ТУ СТП КОМП 3-123-09 КР-312309). Для регулирования (повышения) рН к полученному раствору добавляли NH_4OH (водный 25,00% марка 23-5, ГОСТ 24147-80 СТ-24147, ОСЧ) до достижения заданного рН. Полученный раствор фильтровали через бумажный трёхслойный фильтр и разбавляли дистиллированной водой для достижения заданной суммарной концентрации металлов (СКМ). Распыление раствора осуществляли с применением распылительной сушилки В-290 (Büchi) при скорости аспиратора ≈ 35 м³/ч, температуре входящего потока – 220°C , температуре выходящего потока $\approx 130^\circ\text{C}$, расход раствора – 3 мл/мин., расход воздуха 470 л/ч. Полученный порошок бледно-розового цвета прессовали вручную в таблетки и нагревали с помощью плитки в термостойком стакане для разложения смеси солей (обозначение образца – ПТО). Собранный чёрный порошок помещали в алундовый тигель и отжигали в воздушной атмосфере в муфеле (время выхода на заданную температуру нагрева – 3 часа) при температуре $800\text{-}900^\circ\text{C}$ в течение 6-8 часов. Аналогичным образом проводили синтез катодных материалов с использованием ацетатов металлов. Смешанные соли ацетатов металлов в результате прогрева образовывали структуру губки и требовался дополнительный размол. Размол осуществляли пестиков в агатовой ступке.

Методики исследований

Распределение частиц по размерам определяли с применением лазерного анализатора Analysette A22 (Fritsch, Германия). Образец предварительно диспергировали в дистиллированной воде в течение нескольких минут с применением ультразвуковой ванны (Wet dispersion unit, Fritsch). Объём ванны ≈ 200 мл, максимальная мощность ультразвука 50 Вт (при измерениях варьировали мощность ультразвука от 50 до 100%), частота колебаний 40 Гц. Максимальная скорость потока – 6.8 л/мин (при измерении скорость варьировалась от 50 до 60%). При расчёте распределений частиц по размерам была выбрана модель Фраунгофера.

Кристаллическую структуру определяли на дифрактометре ДРОН-2 с использованием Cu K_α -излучения ($\lambda=0.15418$ нм). Съёмку рентгенограмм проводили в диапазоне $15\text{-}80$ градусов 2θ .

Микроструктуру образцов и электродов определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (Mira-3M, Tescan; Quanta 200, FEI).

Соотношение переходных металлов определяли с применением рентгеноспектрального микроанализа (EDAX).

Определение электрохимических характеристик проводили в дисковых макетах CR2032 с использованием зарядно-разрядных стендов СТ3008W5V10mA (Neware, Китай).

Результаты исследований

На примере синтеза катодных материалов из нитратов солей металлов было исследовано влияние температуры и времени прогрева на размер частиц. Было установлено, что после предварительной термообработки на плитке (Рис. 1, ПТО) распределение частиц по размерам имеет следующие параметры $d_{10}\approx 2$ мкм, $d_{50}\approx 12$ мкм, $d_{90}\approx 27$ мкм. Последующий прогрев при температурах

800 и 900°C приводил к укрупнению частиц, причём для всех рассматриваемых условий прогрева при повышенных температурах параметры распределения были примерно одинаковыми: $d_{10} \approx 5$ мкм, $d_{50} \approx 20$ мкм, $d_{90} \approx 38$ мкм.

Повышение концентрации металлов распыляемого раствора практически, в рассматриваемом диапазоне (0.43÷1.11М) не влияло на параметр распределения частиц по размерам d_{10} катодного материала (Рис. 2а). Однако, приводило к увеличению параметров d_{50} и d_{90} , что, по-видимому, связано с увеличением вязкости распыляемого раствора.

Раствор нитратов металлов в лимонной кислоте имел кислотность $pH=1\div 2$ и светло-коричневый цвет. Повышение pH раствора проводили добавлением нашатырного спирта (NH_4OH). По достижении $pH=4\div 5$, раствор менял окраску на светло-фиолетовый, дальнейшее повышение pH сопровождалось увеличением интенсивности цвета. При $pH=9$ начиналось медленное выпадение светло-коричневого осадка. Согласно проведённым измерениям с увеличением pH распыляемого раствора значения параметров распределения (d_{10} , d_{50} , d_{90}) снижались (Рис. 2б).

В соответствии с микроснимками, синтезированный из нитратов и ацетатов солей металлов образец $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ представляют собой агломераты (вторичные частицы) неправильной формы (Рис. 3а). Вторичные частицы катодного материала, полученные из нитратов значительно меньших размеров.

Вторичные частицы материалов, полученные из ацетатов, были значительно крупнее (Рис. 3б) и для проведения последующих электрохимических испытаний требовался их размол. В тоже время вторичные частицы катодных материалов, полученные из нитратов и ацетатов металлов состояли из (первичных) частиц меньшего размера (100-200 нм, рис. 3в).

В соответствии с данными рентгеноспектрального микроанализа средние значения атомных соотношений элементов Mn/Co/Ni для образцов, полученных из нитратов и ацетатов металлов составляли 0.14/0.13/0.60 и 0.13/0.14/0.57, соответственно. Полученные атомные соотношения близки к заданному соотношению концентраций в распыляемом растворе и стехиометрическим коэффициентам в формуле.

На рентгенограммах продуктов, полученных после предварительного прогрева на плитке (ПТО) присутствуют рефлексы, свидетельствующие о частичной кристаллизации исследуемых образцов. После отжига в муфельной печи при температурах 800-900°C в течение 5-8ч их интенсивность увеличивалась. Большинство рефлексов на рентгенограммах соответствуют структуре $\alpha-NaFeO_2$. Наличие пиков на дифрактограмме свидетельствуют о присутствии в составе образца слоистых фаз соединений Li_2MnO_3 и $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$.

Особенностью материалов из класса литированных смешанных оксидов переходных металлов никеля-кобальта-марганца, обогащенных литием, является необходимость проведения активации (проведение нескольких циклов заряда/разряда до потенциалов 4.6÷4.8В, в результате которых происходит разрушение Li_2MnO_3). Без активации значение разрядной ёмкости у синтезированных образцов составляло около 80 мАч/г (4.2÷2.8В) (Рис. 4), что составляет примерно половину ёмкости $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$. В этой связи можно предположить, что примерно половина массы материала имеет структуру $\alpha-NaFeO_2$. После проведения активации ёмкость значительно увеличивается и при низких токах разряда достигает 265 мАч/г.

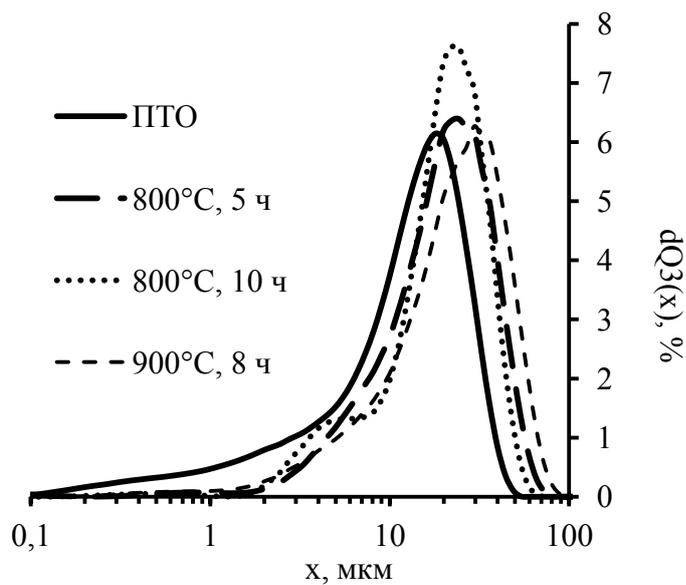
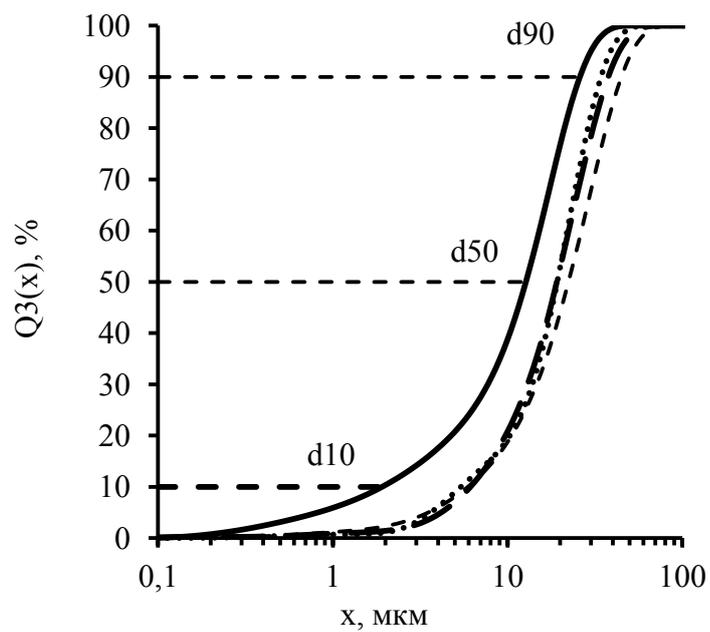


Рисунок 1. Влияние температуры и времени прогрева на параметры распределения частиц по размерам (слева – интегральные кривые, справа – дифференциальные кривые) образцов, полученных из нитратов металлов.

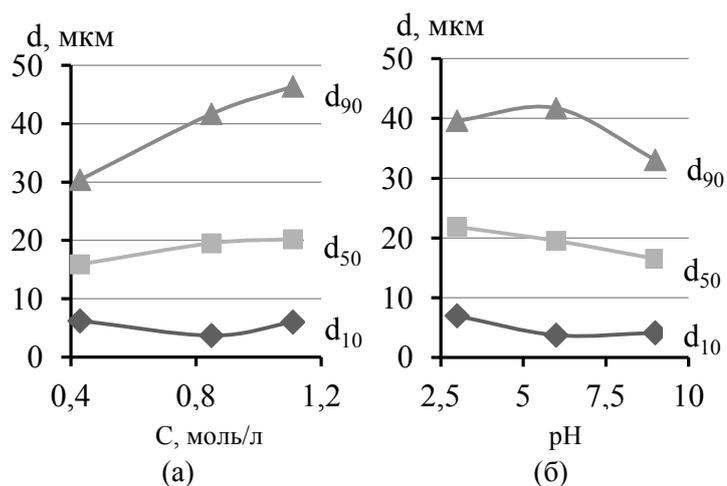


Рисунок 2. Влияние суммарной концентрации металлов (СКМ) в растворе (а) и его pH (б, СКМ=0,85) на параметры распределения частиц по размерам катодного материала $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ (температура прогрева – 900°C , время 8ч).

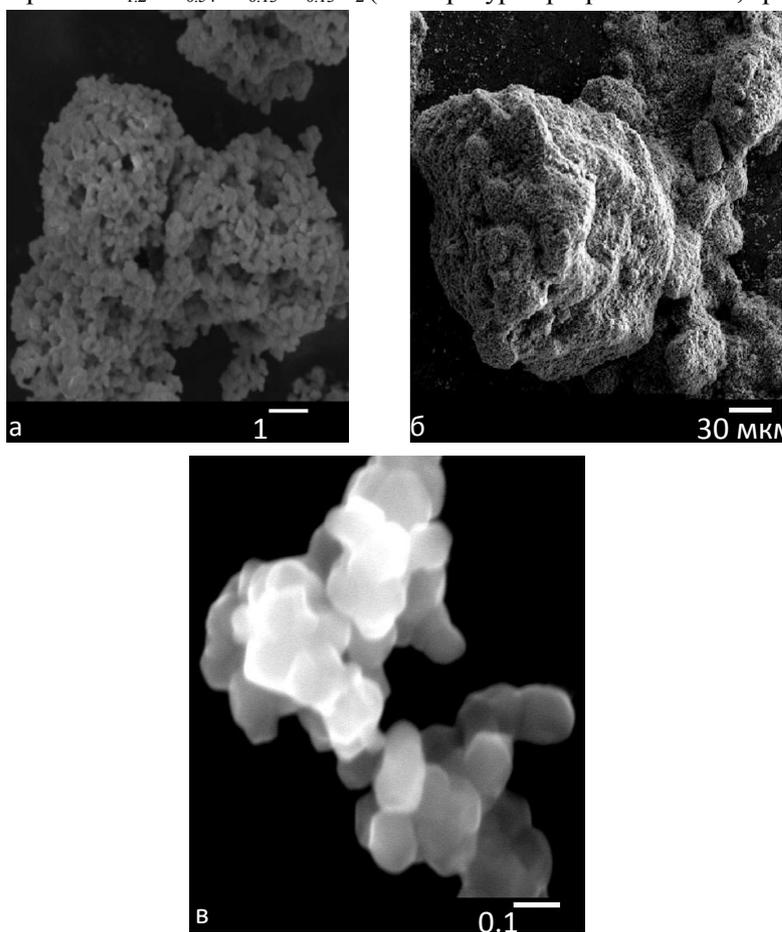


Рисунок 3. Микроснимки $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$, полученного из нитратов (а) и ацетатов (б, в) металлов

Таблица 1. Ёмкость синтезированных катодных материалов при различной скорости разряда

Обозначение	Формула	Ёмкость, мАч/г		
		4.4-2.8В	4.8-2.8В	4.8-2.8В
Н900 8ч	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$	175 (C/3)	250 (C/4)	–
	$\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$	160 (C/3)	225 (C/4)	265 (C/20)
А900 8ч		105 (C/2)	170 (C/4)	–

Для исключения влияния разложения электролита на ресурс, циклический заряд и разряд проводили в интервале напряжений 2.8÷4.4В.

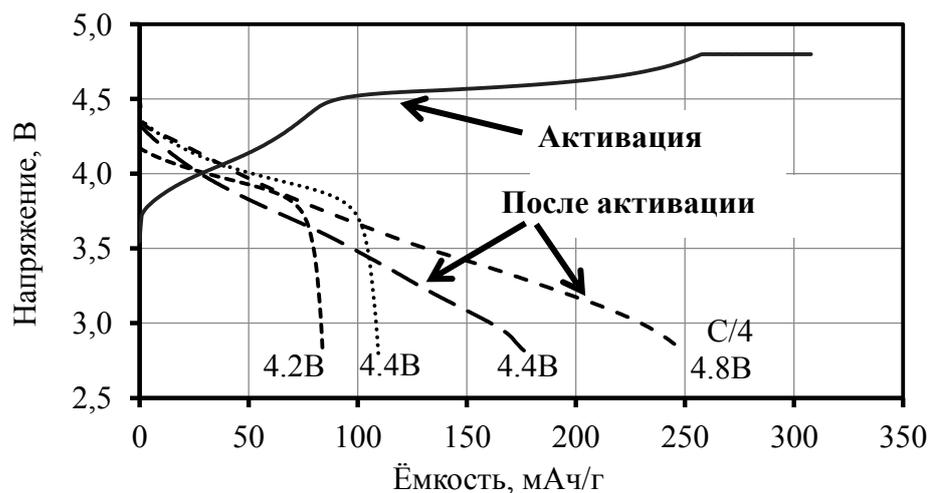


Рисунок 4. Разрядные кривые материала состава $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ до и после проведения активации

Заключение

Таким образом, были синтезированы обогащенные литием слоистые катодные материалы $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$.

Было показано влияние параметров синтеза (рН раствора, концентрации солей металлов, расхода раствора при распылении, температуры отжига) на распределение частиц по размерам.

Определены микроструктура и фазовый состав катодных материалов.

Определены значения разрядной ёмкости в зависимости от силы тока разряда. Максимальные значения ёмкости катодных материалов при работе в интервале 2.8-4.8В составили 250 мАч/г (C/4) и 265 мАч/г (C/20).

Благодарности

Коштыл Ю.М. и Румянцев А.М. благодарят фонд РФФ (проект №17-13-01424) за финансовую поддержку части проведённых исследований.

Литература

1. Lithium- and manganese-rich oxide cathode materials for high-energy lithium ion batteries / J. Wang [et al.] // Advanced energy materials. 2016. Vol. 6, I. 21, P. 1-17.

Сведения об авторах

Калинин Николай Андреевич,

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
E-mail: kalinin.niko@yandex.ru

Коштыял Юрий Михайлович,

кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории литий-ионных технологий
Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург
E-mail: yury.koshtyal@gmail.com

Румянцев Александр Михайлович,

кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории литий-ионных технологий
Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург
E-mail: rumyantsev.amr@gmail.com

Черепкова Ирина Андреевна,

кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Санкт-Петербургского
государственного технологического института (технического университета)
E-mail: ircherepkova@mail.ru

УДК 542.61

Н. И. Климов, А. Г. Касиков

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ ТОНКОЙ ПЫЛИ ОТ ОБЖИГА НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Аннотация

Определен фазовый и химический состав тонкой пыли от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя. Исследовано влияние температуры и соотношения фаз при водном выщелачивании и установлено, что пыль следует выщелачивать при температуре 80-85°C и Т:Ж=1:2. Изучено влияние концентрации хлорида натрия на извлечение свинца и серебра из остатков водного выщелачивания и найдены условия глубокого извлечения свинца при минимальном переходе в раствор серебра. Предложена принципиальная технологическая схема переработки тонкой никелевой пыли для ее использования в АО «Кольская ГМК».

Ключевые слова:

тонкая никелевая пыль, анализ, свинец, серебро, выщелачивание, извлечение.

N. I. Klimov, A. G. Kasikov

STUDIES ON LEACHING OF FINE DUST FROM ROASTING OF NICKEL CONCENTRATE AO "KOLSKAI GMK"

Abstract

The phase and chemical composition of fine dust from firing of nickel concentrate in fluidized bed furnaces was determined. The effect of temperature and phase ratio in aqueous leaching was investigated and it was established that the dust should be leached at a temperature of 80-85 ° C and a ratio of solid: liquid = 1: 2. The influence of the concentration of sodium chloride on the extraction of lead and silver from the residues of aqueous leaching was studied, and the conditions for the deep extraction of lead with minimal conversion to silver in solution were found. A principal technological scheme for processing fine nickel dust for its use in production joint stock company "Kolskai GMK".

Keywords:

thin Nickel dust, analysis, lead, silver, leaching, extraction.

Введение

При пирометаллургической переработке полиметаллического сырья с газовыми потоками выносятся большое количество тонкой пыли, образующихся преимущественно за счёт возгона легколетучих компонентов [1]. Тонкая пыль, как правило, отличается по своему составу от исходной шихты высоким содержанием цинка и свинца и поэтому ее возвращение в оборот приводит к снижению качества продукции. Кроме того, некоторые пыли могут быть обогащены редкими и благородными металлами и их повторная пирометаллургическая переработка ведет к потере ценных компонентов.

На комбинате «Североникель» Кольской ГМК при пирометаллургическом рафинировании никелевого сырья образуется два вида никелевой пыли: пыль от обжига никелевого концентрата и пыль никелевой анодной плавки [2]. Последний вид пыли в наибольшей степени обогащен цинком и свинцом, поэтому ее часть вывозится на переработку в плавильный цех Кольской ГМК. При переходе на новую гидрохлоридную технологию переработки никелевого сырья исключается образование анодных пылей и весь поступающий на переработку с никелевым концентратом цинк и свинец будут концентрироваться в пыли обжига никелевого концентрата. Если новая технология переработки никелевого порошка трубчатых печей предусматривает проведение экстракционной цинкоочистки никелевых растворов [2], то после закрытия передела анодной плавки произойдет значительное возрастание в растворах свинца. Поэтому актуальной задачей является организация переработки пылей от обжига никелевого концентрата с извлечением из них свинца.

В данной работе предметом изучения являлась тонкая пыль от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя (КС) комбината «Североникель» Кольской ГМК, отобранная из третьего поля электрофильтра УГТ-40. Пыль имеет коричневый цвет, представляет собой мелкодисперсный материал (размеры частиц до 0,015 мм.). Содержание основных элементов пыли представлено в таблице 1.

Табл.1. Содержание элементов в тонкой пыли от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя.

Элемент	Концентрация, мас. %
Ni	35,05
Cu	1,73
Pb	0,91
Co	1,39
Fe	1,63
Se	2,73
Ag	0,14
Te	0,11
Si	0,72

Рентгенофазовый анализ пыли показал, что никель присутствует в ней в виде одноводного сульфата и оксида никеля. Кроме того, в образцах диагностировали селен в элементарном виде. После водного выщелачивания из пыли сульфатов в остатке с помощью минералогического анализа обнаружены частицы хизлевудита, который является основной фазой никелевого концентрата,

поступающего на обжиг в печи КС. Микрофотография аншлифа порошка остатка выщелачивания пыли, запечатанного в эпоксидной смоле, представлена на Рис. 1. Видно, что в отличие от оксида никеля и хизливудита, селен присутствует в виде крупных частиц. Отдельных частиц, содержащих свинец, фаз обнаружено не было, что, очевидно, связано с их низким содержанием и присутствием в пыли только в мелкодисперсном виде. Однако, можно предположить, что после водного выщелачивания пыли в сульфатной среде, свинец присутствует в остатке в виде труднорастворимого сульфата свинца.

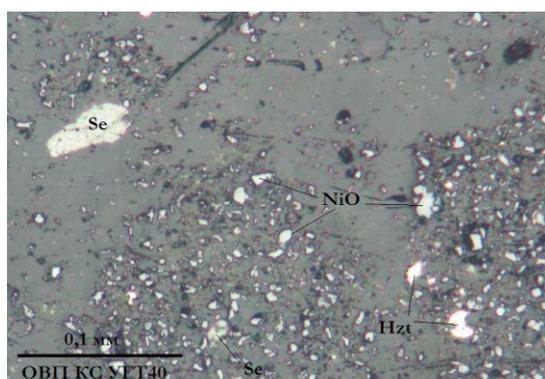


Рис. 1. Микрофотография аншлифа остатка водного выщелачивания пыли.

Учитывая тот факт, что при водном выщелачивании можно убрать из пыли сульфат никеля и сконцентрировать в остатке свинец, в первую очередь проведены исследования по влиянию на этот процесс соотношения фаз и температуры. Масса навески пыли при выщелачивании составляла от 50 до 100 г. Эксперименты проводили в закрытом стакане с перемешиванием пульпы магнитной мешалкой на плитке с регулируемым нагревом. Остаток отделяли фильтрацией на воронке Бюхнера и затем промывали горячей водой для удаления маточного раствора.

Из таблицы 2 следует, что соотношение твёрдого к жидкому на процесс водного выщелачивания тонкой пыли в исследованных интервалах значительного влияния не оказывает. В тоже время, как следует из таблицы 3, при проведении процесса при Т:Ж=1:2 получают концентрированные по никелю растворы. Концентрация свинца в растворах выщелачивания была мала и практически не зависела от соотношения фаз.

Табл.2. Влияние отношения Т:Ж на выход остатка водного выщелачивания тонкой пыли от обжига никелевого концентрата в печах КС при Т=80 °С. Время процесса 1 час.

Т:Ж	Масса пыли, г	Масса остатка, г	Выход остатка, %
1 : 7,5	50	15,8	31,5
1 : 5	50	15,6	31,2
1 : 3	80	26,0	32,5
1 : 2	100	29,8	29,8

Табл.3. Влияние отношения Т:Ж на содержание элементов в растворе после выщелачивания при T=80 °С. Время процесса 1 час.

Соотношение Т : Ж	Концентрация элемента, г/л; свинец мг/л				
	Ni	Cu	Fe	Co	Pb
1 : 2	76,4	4,1	4,3	1,75	10
1 : 3	53,6	2,9	-	1,14	6
1 : 5	33,2	1,6	1,51	0,71	10
1 : 7,5	18,1	0,9	0,88	0,38	11

Эксперименты по влиянию температуры на выщелачивание тонкой пыли КС показали (см. Рис. 2), что процесс следует проводить при нагревании пульпы до 80-85°С.

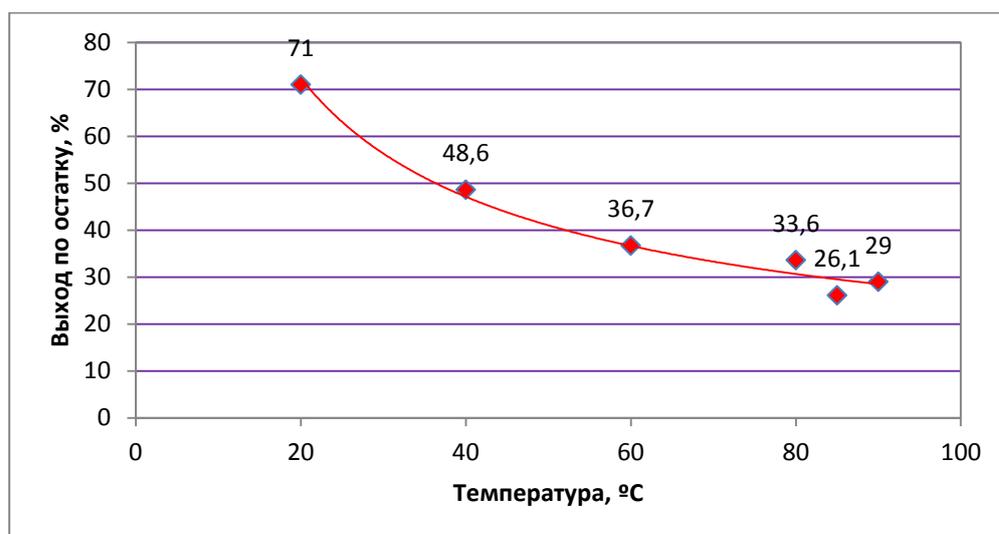


Рис. 2. Зависимость выхода остатка выщелачивания от температуры при водном выщелачивании пыли при Т : Ж=1 : 3 в течение 1 часа.

После водного выщелачивания свинец почти полностью концентрируется в остатке в виде сульфата свинца. При этом его концентрация в остатке возрастает примерно в 3 раза.

Как известно, сульфат свинца может быть растворен в концентрированных хлоридных растворах или растворах щелочей [2, 4-6]. В соответствии с [5,6] растворимость сульфата свинца наиболее высока в концентрированных растворах хлорида натрия и поэтому данный реагент использовали для выщелачивания свинца из остатков водного выщелачивания пыли.

При использовании хлорида натрия растворение сульфата свинца протекает по реакциям:



В работе [6] представлены данные, которые показывают что с увеличением температуры растворимость свинца возрастает практически линейно и при температуре 90°С содержание свинца в концентрированном хлоридном растворе (NaCl 300г/л) может достигать 60 г/л. Понижение температуры

раствора или его разбавление приводит к значительному уменьшению растворимости хлорида свинца и он выпадает в осадок. Изучение выщелачивания остатка пыли КС раствором хлорида натрия показало, что уже при концентрации NaCl 150 г/л в раствор извлекается более 90% свинца (Рис. 3). При этом переход серебра в раствор еще незначителен, но с ростом концентрации хлорид-ионов извлечение серебра, заметно возрастает из-за образования комплексообразования по реакции:

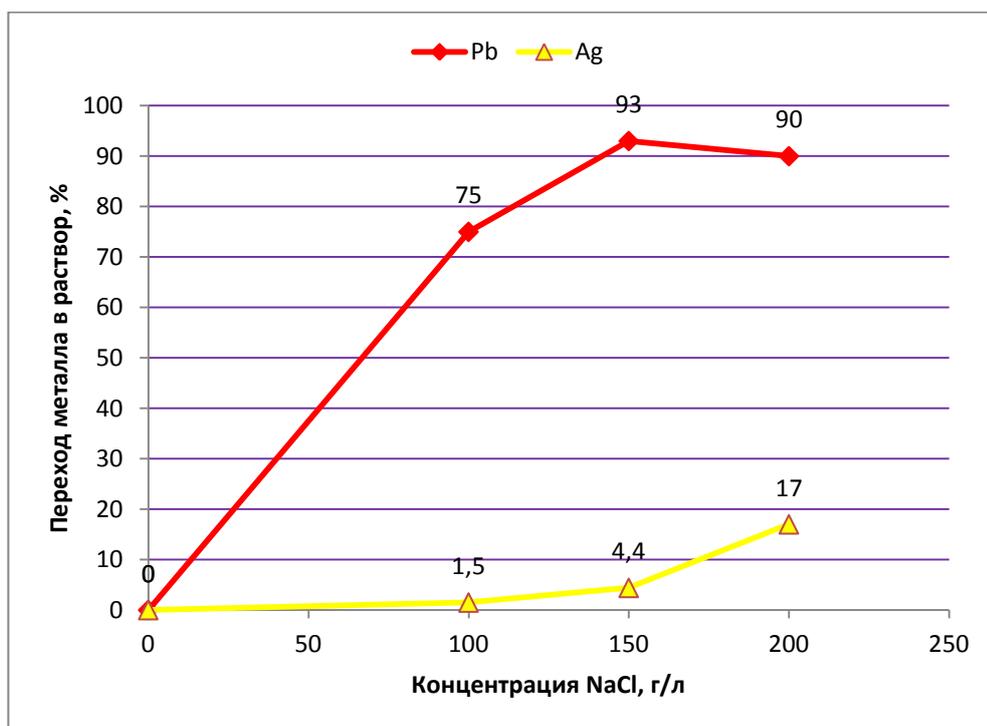


Рис. 3. Влияние концентрации хлорида натрия на извлечение свинца и серебра из остатка водного выщелачивания тонкой никелевой пыли.

Согласно предлагаемой нами схеме (Рис. 4) хлоридный раствор в зависимости от содержания в нем свинца поступает на повторное выщелачивание или на охлаждение с целью кристаллизации хлорида свинца. Остаток после обесвинцевания поступает в никелевое производство на переработку совместно с более грубой никелевой пылью.

Проведение переработки пыли 3 поля электрофильтров может позволить вывести из оборота в год порядка 10 т свинца. Организация глубокого извлечения из пыли таких ценных элементов как серебро, селен и теллур требует дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность Ю.Н. Нерадовскому за проведение минералогического анализа.

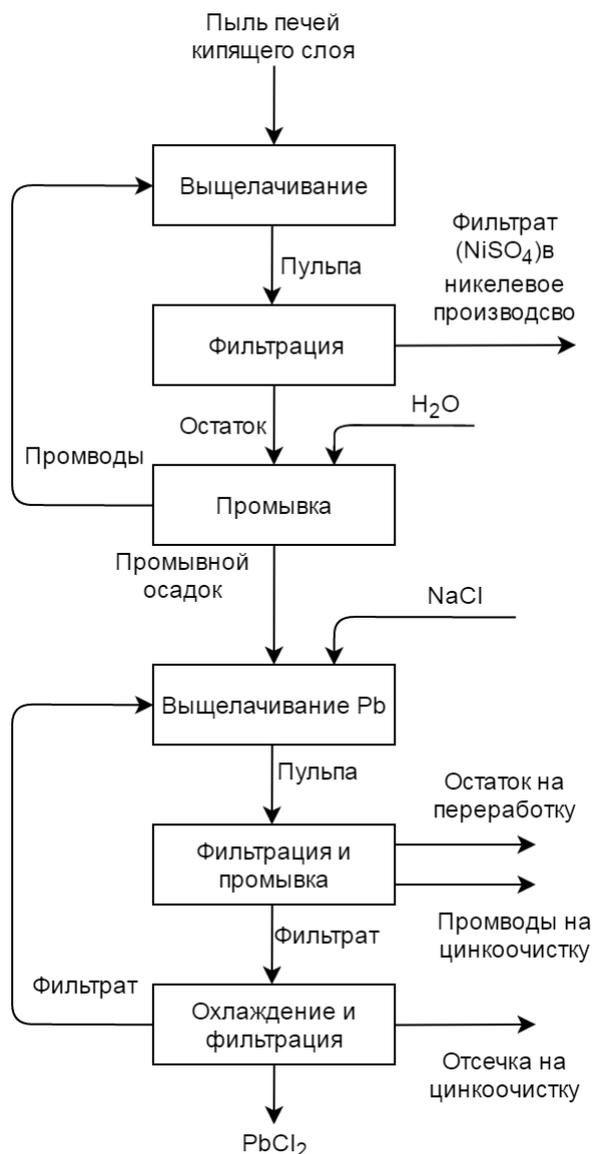


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема переработки тонкой пыли КС.

Литература

1. Карелов С.В., Якорнов С.А. Комплексная переработка цинк- и свинецсодержащих пылей предприятий цветной металлургии // М.ЦНИИЭИцветмет, 1996. 40 с.
2. Касиков А.Г., Хомченко О.А. Комплексная переработка тонких пылей никелевого производства комбината «Североникель» // Цветные металлы, 1996. №7. 16 с.
2. Хомченко О. А., Садовская Г. И., Дубровский В. Л. и др. Разработка и внедрение хлорной технологии производства никеля и кобальта в ОАО «Кольская ГМК» // Цветные металлы, 2014. № 9. 38-44 с.

3. Маргулис Е.В., Арчинова Э.А. Щелочное выщелачивание свинца при комплексной гидрометаллургической переработке свинцово-цинковых возгонов // Цветные металлы, 1989. № 3. 49-51 с.
4. Миронкина Н.В. Разработка технологии извлечения неблагородных элементов из исходных концентратов и промпродуктов аффинажного производства. автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук- Иркутск, 2013. 6-8 с.
5. Миронкина Н.В., Вязовой О.Н., Михнев А.Д., Рюмин А.И. Изучение растворимости сульфата свинца и хлорида серебра в растворах хлористого натрия // Вестник Сибирского гос. аэрокосмического ун-та им. М.Ф. Решетнева. 2006. 82-86 с.

Сведения об авторах

Климов Никита Игоревич,

студент 4 курса, Магистр 2 курса, Апатитский филиал ФГБОУ ВО Мурманский государственный технический университет
Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а

Касиков Александр Георгиевич,

Заведующий сектором гидрометаллургии ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 27а.
Эл. почта: kasikov@chemy.kolasc.net.ru

УДК 546.15, 622.234.4

М. П. Лебедев, В. Р. Ларионов, Е. Д. Васильева

ЙОДНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦИАНИДОВ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА

Аннотация

В работе рассматривается йодное выщелачивание, как нетоксичный способ добычи золота из руд. Исследована сорбция имитатора золота (коллоида молекулярной меди) на метастабильном нанокристаллическом сорбенте кристаллогидрата воды. Показано, что после трехкратного пропускания через сорбент медь оказалась полностью сорбированной.

Ключевые слова:

золотодобыча, выщелачивание, цианиды, йод, экологическая безопасность.

M. P. Lebedev, V. R. Larionov, E. D. Vasil`eva

IODINE LEACHING OF NOBLE METALS AS AN ALTERNATIVE FOR THE USE OF CYANIDES IN THE CONDITIONS OF THE NORTH

Abstract

The paper considers iodine leaching as a non-toxic way of extracting gold from ores. The sorption of a gold simulator (a molecular copper colloid) on a metastable nanocrystalline sorbent of water crystalline hydrate has been studied. It is shown that, after passing through the sorbent three times, the copper was completely sorbed.

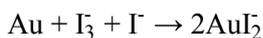
Keywords:

gold mining, leaching, cyanides, iodine, environmental safety.

Республика Саха (Якутия), находясь на территории свыше 3,1 млн. кв. км., является самым крупным субъектом Российской Федерации. Якутия в течение многих лет является одним из ведущих регионов по добыче алмазов, золота, урана и др. Однако, в связи с многовековой вечной мерзлотой, сложными природно-климатическими условиями и неразвитой транспортной логистики реализация разработки и освоения месторождений полезных ресурсов являются сложными и затратными. Большинство крупных и мелких организаций по добыче благородных металлов не внедряют новые методы и технологии добычи и извлечения в связи с сезонностью производимых работ.

ОАО «Алданзолото ГРК», которое использует технологию кучного выщелачивания с использованием цианидов на Куранахской ЗИФ, увеличило добычу по руде на 32 млн. т, а по металлу на 56,5 т за счет перевода забалансовых запасов в балансовые. При этом во всем мире повсеместно устанавливается запрет на использование цианидов, что вызывает беспокойство горнодобывающих предприятий. Для решения проблемы извлечения золота не цианистыми соединениями многие ученые, частные компании, научно-исследовательские институты и коммерческие металлургические лаборатории в течение последних трех десятилетий изучали применение альтернативных к цианиду выщелачивателей, которые были сгруппированы в 11 категорий [1].

Потенциал применения растворов йода для извлечения золота известен уже много лет, но информация о систематическом исследовании ограничена. Йод является нетоксичным, а его галогениды образуют наиболее стабильные комплексы золота среди всех галогенидов других галогенов. Выщелачивание золота из руды проводится при низких концентрациях растворов йода. В водном растворе йод реагирует с йодидом с образованием ионов I_3^- с Au (I), а не с образованием комплекса Au (III) (E^0 для $AuI_2 < AuI_4$ [2]). Комплекс Au (III) нестабилен, так как этот ион окисляет йодидный ион до йода, и восстанавливается до комплекса Au (I):



Из всех галогенов комплекс золото-йод наиболее устойчив в водном растворе за счет более низкого окислительно-восстановительного потенциала по сравнению с другими галогенами. Скорость растворения золота прямо пропорциональна концентрациям йода и йодида и не сильно подвержена изменениям pH в диапазоне от 2-10 [3-6, 9].

Скорость растворения золота может быть очень высокой и зависит от pH раствора и концентрации выщелачивателя и окислителя [2, 7, 9]. В целом стабильность галогенидов растет в ряду $I > Br > Cl$, тогда как скорость реакции растет в обратном порядке $Cl > Br > I$, причем выщелачивание галогеном происходит значительно быстрее, чем для цианида.

По прогнозам Kelsall и др.[8], процесс выщелачивания золота протекает при низкой активности свободного йодида, давая такую же растворимость золота, как и гораздо более активные хлоридные электролиты. При том же значении pH 1 кмоль/м³ дает такую же растворимость Au (III), что 16 моль/м³ Br⁻ и $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ I⁻. Из этого следует, что максимальное ограничение

pH для растворимости золота увеличивается в таком же порядке, а минимальная потребность в активности свободного галогенида находится в обратном. Кроме того, область преобладания комплексов Au (I) возрастает в порядке $Cl < Br < I$. В процессе выщелачивания для образования комплексов Au (I) потребуется меньше йодида (основной продукт процесса) [9].

Система йод-йодид обычно не окисляет сульфиды металлов, такие как халькоцит и пирротин, что позволяет избежать чрезмерного потребления реагентов на потенциальном предприятии по переработке золота [5]. Следовательно, такая система может быть использована для обработки руд, содержащих сульфидные минералы.

В исследовании [12] показано, что как при низких, так и при высоких концентрациях окислителя (I_2 и OCl^-) в водном растворе устойчивы ионы в порядке убывания I^- , AuI , I_2 и IO_3^- . Иная ситуация при высоких значениях pH. Так, например при pH 10 в растворе преобладают ионы IO_3^- , и скорость растворения золота снижается.

В недавних исследованиях [13], посвященных изучению *in situ* выщелачивания при низких концентрациях реагентов (например, 10 ммоль/л и 5 ммоль/л), с коэффициентами выщелачивания золота, аналогичными тем, которые получены с использованием насыщенного воздухом раствора 2,7 ммоль/л цианида, были признаны эффективными при обработке окисленной руды.

В работе [14] было изучено влияние на производительность выщелачивания золота из руды разного типа (углеродистая и оксидная) системой йод-йодид при разных концентрациях, а также присутствия кислорода в растворе при комнатной температуре. В углеродистой руде обнаружено только 20 %-ное извлечение золота, так как золото-йодидные комплексы легко адсорбируются на органическом веществе. Извлечение золота из оксидной руды в растворе, содержащем 20 г/л йодида и 4 г/л йода, достигало 77 % за 6 ч и 89 % за 24 ч. При использовании йодида в качестве окислителя золото не извлекалось. Процесс выщелачивания был возможен только при добавлении HCl к раствору йодида, и длился 48 ч. Установлено, что кинетика реакции является первой по отношению к концентрации 3-йодида.

В вопросах извлечения Au, Ag и Pd из отходов печатных плат мобильных телефонов авторами [15] использовалась йод-йодидная система совместно с предварительной обработкой сверхкритическим окислением воды (SCWO). При этом, температура, время и давление предварительной обработки SCWO оказывали существенное влияние на выщелачивание Au, Ag и Pd из (SCWO + HCl) обработанных отходов. Оптимальные условия предварительной обработки SCWO составляли 420 °C и 60 мин для Au и Pd, и 410 °C и 30 мин для Ag. Оптимальными параметрами растворения для Au, Pd и Ag в обработанных (SCWO + HCl) технических отходов с йод-йодидной системой являются время выщелачивания 120 мин (90 мин для Ag), мольное отношение йод-йодид 1 : 5 (1 : 6 для Ag), соотношение твердое вещество-жидкость 1 : 10 г/мл (1 : 8 г/мл для Ag) и pH 9 соответственно. Авторы утверждают, что разработанный в этом исследовании процесс является благоприятным для окружающей среды.

Вопрос восстановления и регенерации активных йода и йодида стоит остро, поскольку стоят они не дешево. Один из методов восстановления заключается в использовании сильных базовых анионообменных смол, которые были протестированы для извлечения как золота, так и реагентов из растворов йод-йодида [16-17].

Первые патенты на применение этой системы для выщелачивания *in situ* принадлежат McGrew и Murphy в 1985 [10], Jacobson и Murphy 1988 [11], Kubo 1992 [18], а также для переработки золота из электронного лома Falanga и MacDonald в 1982 [19].

Институтом горного дела Севера СО РАН предложены способы извлечения золота россыпных месторождений с помощью магнитных установок с повышением эффективности извлечения золота от 35 до 80 % [20]. Также ими предложен способ кучного выщелачивания металлов в штабеле тщательно перемешанных с фирном, что дает возможность выщелачивания круглый год, ускорить процесс и увеличить коэффициент фильтрации в условиях Севера [21]. Но, такой способ кучного выщелачивания подразумевает использование цианидов, что наносит вред экологии. Пинигиным С.А. [22] предлагается использование йода в растворах в условиях фильтрации растворителя через слой руды. Полученные данные показали, что общее извлечение золота при фильтрации достигает 99 % при расходе йода 1,44 кг/т. Для полноты извлечения свободного и связанного тонкодисперсного золота, мы предлагаем использование способа сорбции на кристаллогидратах [23]. Лабораторные исследования [24] с использованием имитатора золота коллоида молекулярной меди показали, что после трехкратного пропускания через сорбент (метастабильный нанокристаллический сорбент кристаллогидрата воды) медь оказалась полностью сорбированной. Таким образом, применение данной технологии снизит негативное воздействие на экологию, снизит затраты, при этом не снижая эффективности извлечения.

Литература

1. Aylmore, M. G. *Advances in Gold Ore Processing. Alternative Lixivants to Cyanide for Leaching Gold Ores* / M. G. Aylmore. – Elsevier Science, 2005. – 1076 с.
2. Tran, T., Lee, K., Fernando, K., 2001. Halide as an alternative lixiviant for gold processing an update. In: Young, C.A., Twidwell, L.G., Anderson, C.G. (Eds.), *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, pp. 501-508.
3. Hiskey, J.B., 1988. Thiourea leaching of gold and silver-technology update and additional applications. *Min. Metall. Proc.* 1, pp. 173-179.
4. Hiskey, J.B., Atluri, V.P., 1988. Dissolution chemistry of gold and silver in different lixivants. *Min. Proc. Extr. Metall. Rev.* 4, pp. 95-134.
5. Hiskey, J.B., Qi, P.H., 1991. Leaching behaviour of gold in iodide solutions. In: *World Gold 91*. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, pp. 115-120.
6. Hiskey, J.B., Qi, P.H., 1993. The nature of gold uptake from iodide solution by carbon. In: Hiskey, J.B., Warren, G.W. (Eds.), *Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovations*. Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado, pp. 437-457.
7. Sergent, R.H., Dagar, A., Shin, C.C., Reid, K.J., 1992. A comparison of bromine and cyanide for refractory gold concentrate. In: Torma, A.E., Gundler, H.I.H. (Eds.), *Precious and Rare Metal Technologies*. Elsevier, New York, pp. 149-162.

8. Kelsall, G. H. Thermodynamics of Cl-H₂O, Br-H₂O, I-H₂O, Au-Cl-H₂O, Au-Br-H₂O and Au-I-H₂O systems at 298 K. G.H. Kelsall, N.J. Welham and M.A. Diaz. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1993, pp. 13-24.
9. T.N. Angelidis, K.A. Kydros and K.A. Matis. A fundamental rotating disk study of gold dissolution in iodine-iodide solutions. *Hydrometallurgy*, 34. 1993, pp. 49-64.
10. Pat. 4557759 US, Int.Cl.⁴ C22B 11/04. Iodine leach for the dissolution of gold / McGrew, K.J., Murphy, J.W.; In-Situ, Inc. -№598706; appl. 10.04.84; publ. 10.12.85.
11. McNulty, T., May 2001. Cyanide substitutes. *Min. Mag.* 256-261.
12. Davis, A., Tran, T. and Young, D.R. Solution chemistry of iodide leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 32. 1993, pp. 143-159.
13. Evelien Martensa, Hongguang Zhangb, Henning Prommera, Janek Greskowiaka, Matthew Jeffreyb, Paul Robertsf. In situ recovery of gold: Column leaching experiments and reactive transport modeling. *Hydrometallurgy* 125–126. 2012, pp.16–23
14. Morteza, B. The leaching kinetics of an oxide gold ore with iodide/iodine solutions. *Hydrometallurgy*. 113–114. 2012, pp. 42–50.
15. Xiu, F.-R., et al. Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment. *Waste Management* (2015), pp. xx-xx.
16. Zhang, H., Coby, A., Jeffery, C.A., Jeffrey, M.I., 2012a. Ion exchange recovery of gold from iodine-iodide solutions. *Hydrometallurgy* 125-126, pp. 69-75.
17. Zhang, Y., Liu, S., Xie, H., Zeng, X., Li, J., 2012b. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. In: 7th International Conference on Waste Management and Technology, *Procedia Environmental Sciences*, vol. 16, pp. 560-568.
18. Kubo, S., 1992. Development of gold ore leaching method by iodine. In: Swan, S.A., Coyne, K.R. (Eds.), *In Situ Recovery of Minerals II. The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 405-431.
19. Pat. 4319923 US, Int.Cl.³ C22B 11/04, B44C 1/22. Recovery of gold and/or palladium from an iodideiodine solution / Falanga, B.J., MacDonald, D.I.; Western Electric Co., Inc. - №193875; appl. 03.10.80; publ. 16.03.82.
20. Полезн. модель 115243 РФ, МПК В03В 5/70, В03С 1/06 (2006.01). Шлюз для обогащения россыпей в потоке / Ларионов В.Р., Федосеев С.М., Слепцова Е.С. и др.; Ин-т горного дела Севера СО РАН. -№2010123096/03; опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12.
21. Пат. 2398961 РФ, МПК Е21В 43/28 (2006.01) . Способ кучного выщелачивания металлов из труднопроницаемых высокоглинистых пород / Ларионов В.Р., Васильев П.Н., Матвеев А.И. и др.; Ин-т горного дела Севера СО РАН. -№2009100482/03; заявл. 11.01.09; опубл. 10.09.10, Бюл. № 25.
22. Пинигин, С. А. Йодиды как малотоксичные заменители цианида в процессах выщелачивания золотосодержащего сырья / Плаксинские чтения часть III. – Чита: 2002. С. 101-109 (16-19 сентября 2002 г.)
23. Ларионов, В. Р. Технология раздельного обогащения глубоко погребенных россыпей золота реки Б. Куранах / В. Р. Ларионов. и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – 8. – С. 184-189.
24. Ларионов, В. Р. Перспективы извлечения мелкодиспергированных частиц золота в условиях Севера. / В. Р. Ларионов, М. П. Лебедев, А. С. Ларионов // *Химическая технология*. – 2017. – 3. – С. 124-128.

Сведения об авторах

Лебедев Михаил Петрович,

чл.-кор. РАН, д.т.н., председатель ЯНЦ СО РАН, директор Института физико-технических проблем Севера им. В.П.Ларионова СО РАН.
Россия, 677891, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1.

Ларионов Владимир Романович,

к.х.н., с.н.с. лаборатории обогащения полезных ископаемых Института горного дела Севера им. Н.В. Черского, СО РАН
Россия, 677980, г. Якутск, пр. Ленина, 43

Васильева Елена Дмитриевна,

аспирант 1 года обучения, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П.Ларионова СО РАН.
Россия, 677891, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1.

УДК 535.015, 54-162.2

Д. В. Мануковская

ВЫДЕЛЕНИЕ СЛОЕВ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

Аннотация

Исследованы картины фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), возбужденные лазерным излучением ($\lambda_0 = 530$ нм) двух мощностей ($P=35, 160$ мВт) в стехиометрических кристаллах LiNbO_3 стех и LiNbO_3 стех K_2O , выращенных по двум разным методикам. В результате статистического анализа картин ФИРС исследованных кристаллов, переведенных в режим оттенков серого, были выявлены точные границы слоев ФИРС. Также было доказано, что информацию о лазерно-индуцированных дефектах несут первые четыре ($1', 1'', 2, 3$) выделенные слоя на картинах ФИРС кристаллов LiNbO_3 .

Ключевые слова:

ниобат лития, фотоиндуцированное рассеяние света, цифровой анализ изображений.

D.V. Manukovskaya

LAYERING OF PHOTOINDICED LIGHT SCATTERING PATTERNS IN STOICHIOMETRIC LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

Abstract

Photoinduced light scattering (PILS) patterns excited by laser radiation ($\lambda_0 = 530$ nm) of two powers ($P=35, 160$ mV) were researched in stoichiometric crystals LiNbO_3 stoich and LiNbO_3 stoich K_2O grown by different methods. The crystals were brought to grey-shade mode and then statistically analyzed. Precise boundaries of PILS layers were detected. Only first four layers ($1', 1'', 2, 3$) were proved to carry information about laser-induced defects.

Keywords:

lithium niobate, photoinduced light scattering, digital analysis of the images.

Введение

Фоторефрактивные кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) являются очень перспективным материалом электронной техники [1]. Их свойства, в особенности оптические, варьируются в широких пределах путем изменения упорядочения катионной подрешетки вследствие легирования. Легирование катионами с переменной валентностью ($\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$) усиливает фоторефракцию, такие катионы называют «фоторефрактивными». Легирование «нефоторефрактивными» катионами (Mg^{2+} , Zn^{2+}) наоборот, подавляет фоторефрактивный эффект в монокристаллах LiNbO_3 [1]. Оценить перестройки структуры при легировании, в частности, изменение количества собственных дефектов Nb_{Li} (ниобий в литиевой позиции), важно вследствие того, что эти дефекты отвечают за наличие эффекта фоторефракции в кристаллах ниобата лития.

При воздействии лазерного излучения перпендикулярно оптической оси Z фоторефрактивного монокристалла LiNbO_3 , в лазерном треке и некотором объеме кристалла вокруг него возникают лазерно-индуцированные дефекты [2]. Они возбуждаются вокруг заряженных относительно решетки дефектов, в том числе собственных (Nb_{Li}). Свет, рассеянный на этих дефектах, интерферирует с накачкой и формирует на выходной грани кристалла сложную спекл-картину. Она называется фотоиндуцированным рассеянием света (ФИРС). Форма ФИРС со временем из круглой трансформируется в неправильную восьмерку (или кометообразную) [2]. Исследование изменений, происходящих в ФИРС, позволят понять динамику изменения лазерно-индуцированных дефектов, и следовательно, оценить упорядоченность катионной подрешетки самих кристаллов.

Картина ФИРС в кристаллах LiNbO_3 с низким эффектом фоторефракции является многослойной [2]. Каждому слою ФИРС соответствует свой вид спекла. В самом близком к лазерному лучу (первом) слое ФИРС показатель преломления изменен во всей области кристалла, которую он занимает. В следующем за ним втором слое ФИРС рассеяние происходит на статических лазерно-индуцированных дефектах. Третий слой ФИРС формируется на флуктуирующих лазерно-индуцированных дефектах, которые возникают и исчезают в процессе засветки с течением времени. Однако ввиду сложности картины ФИРС, выделение слоев ФИРС для последующего анализа (например, фрактального [3, 4]) представляет собой достаточно сложную задачу. Статистический анализ освещенности пикселей картин ФИРС позволит точно выделить слои ФИРС. Таким образом, можно будет сделать однозначный вывод о количестве слоев на картинах ФИРС и их границах.

Материал и методика исследований

Для анализа картин ФИРС были выбраны стехиометрические кристаллы LiNbO_3 , выращенные по двум разным методикам. Кристалл $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ был выращен по обычной методике с избытком лития в расплаве, кристалл $\text{LiNbO}_3\text{стехK}_2\text{O}$ выращивался из конгруэнтного расплава с 6 мол. % флюса K_2O . Более подробно методика выращивания кристаллов была представлена в работах [5, 6]. Кристаллические образцы для исследования картин ФИРС были вырезаны в форме прямоугольных параллелепипедов размерами $\approx 7 \times 6 \times 5$ мм. Ребра параллелепипедов совпадали с кристаллофизическими осями X , Y , Z (Z – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов подверглись тщательной полировке.

ФИРС возбуждалось лазером MLL-100 на Y:Al-гранате ($\lambda_0 = 530$ нм). Использовалось нефокусированное лазерное излучение с мощностью (P) на входе в кристалл в 35 и 160 мВт. Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный на одной оси с лазерным лучом и кристаллическим образцом, и регистрировалось цифровой фотокамерой. Первые 30 секунд регистрация проводилась каждые 10 секунд, с 30 по 240 секунды регистрация проводилась каждые 30 секунд вследствие того, что самые интенсивные изменения происходили в картинах ФИРС в начале раскрытия, тогда как в конце засветки динамика в картинах ФИРС почти не наблюдалась.

Полученные таким образом кадры обрабатывались в графическом редакторе Image-Pro Plus 6.0. Сначала цветной кадр картины ФИРС переводился в режим оттенков серого по принципу средней освещенности. Таким образом, из изображений убиралась цветовая составляющая, оставляя неизменной освещенность каждого пикселя. Значение 0 соответствует полностью черному пикселю, и соответственно, нулевой освещенности, значение 255 – полностью белому или 100% освещенности. Кадр, содержащий в себе пиксели 256 оттенков серого, обрабатывался статистическим образом: подсчитывалось количество пикселей каждого оттенка серого. Далее строилась зависимость количества пикселей от номера оттенка серого. Таким образом, получалась картина ФИРС, разделенная на 256 уровней освещенности.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ и $\text{LiNbO}_3\text{стехK}_2\text{O}$ под воздействием лазерного излучения мощностью P= 35, 160 мВт.

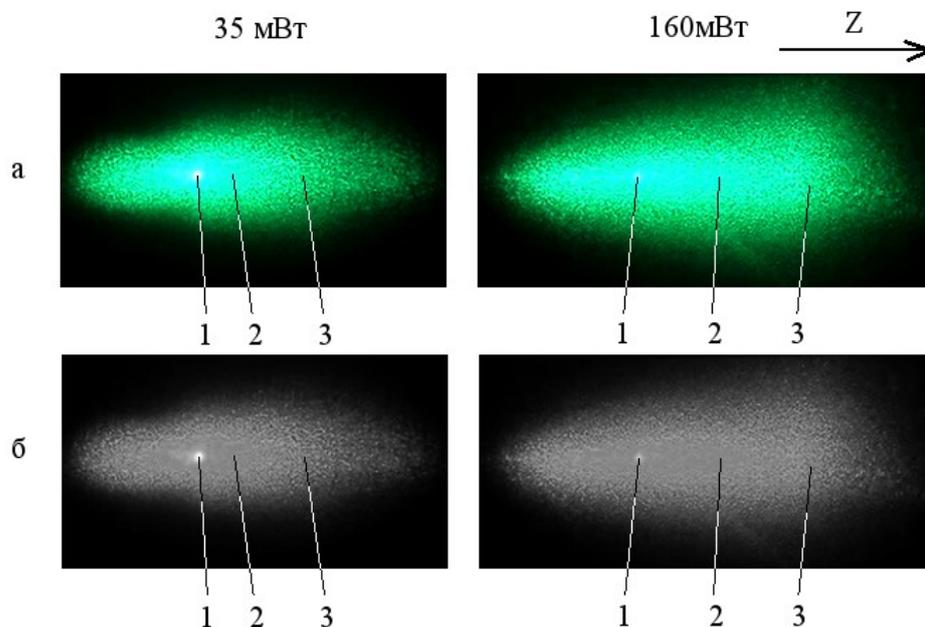


Рисунок 1. ФИРС в $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ на 240 секунде облучения (P = 35 и 160 мВт); а – исходная цветная картина ФИРС, б – картина ФИРС в оттенках серого. 1, 2, 3 – первый, второй, третий слои ФИРС, соответственно.

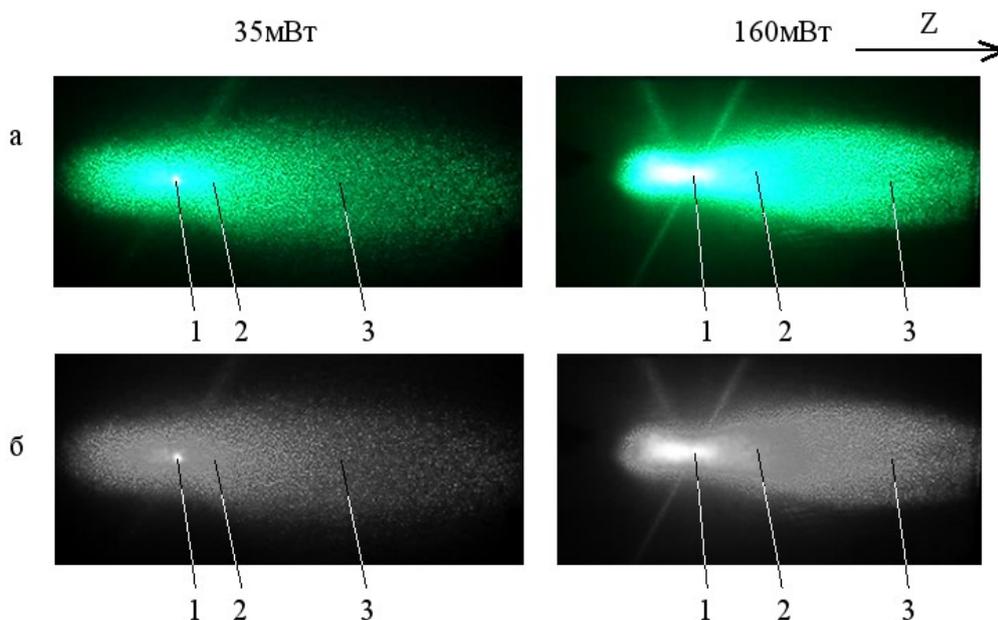


Рисунок 2. ФИРС в $\text{LiNbO}_3\text{стехK}_2\text{O}$ на 240 секунде облучения ($P = 35$ и 160 мВт);
 а – исходная цветная картина ФИРС, б – картина ФИРС в оттенках серого.
 1, 2, 3 – первый, второй, третий слой ФИРС, соответственно.

Заметно, что для $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ под действием излучения мощностью 160 мВт слой 1 заметно более тусклый (рис. 1), чем для того же кристалла под действием лазерного излучения меньшей мощности. Это объясняется полным рассеянием лазерного излучения в объеме кристалла данной толщины при образовании гораздо большего количества лазерно-индуцированных дефектов при повышенной мощности накачки.

Анализ обесцвеченных картин ФИРС (рис. 1 б и 2 б) показал следующие результаты.

На всех исследованных картинах ФИРС выделились 6 ярко выраженных слоев: $1'$, $1''$, 2, 3, 4, 5. Слой $1'$ соответствует самой яркой области картины ФИРС. На рис. 3 для всех случаев, кроме кристалла $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ под воздействием лазерного излучения мощностью $P=160$ мВт в области, обозначенной $1'$ наблюдается небольшой максимум. Для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ под воздействием лазерного излучения мощностью $P=160$ мВт наблюдается, наоборот, понижение количества пикселей таких уровней освещения до значения 0. Данный результат коррелирует с результатами исследования картин ФИРС: на рис. 1 для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ под воздействием лазерного излучения мощностью $P=160$ мВт наблюдается уменьшение количества самых ярких пикселей, что проявляется в общем в более тусклом центральном пятне.

В области $1''$ на рис. 3 во всех случаях наблюдается плоское ровное плато с очень низким значением количества пикселей соответствующих уровней освещенности. Область 2 на рис. 3 характеризуется наличием двух ярко выраженных максимумов. Область 3 на рис. 3 различается в зависимости от интенсивности накачки. В обоих исследованных кристаллах

под воздействием лазерного луча мощностью 160 мВт в области 3 наблюдается плавное повышение количества пикселей соответствующих уровней освещенности. Тогда как в обоих кристаллах под воздействием лазерного излучения мощностью 35 мВт в области 3 наблюдается максимум. У кристалла $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ максимум раскрывается в области более низких значений уровня освещенности, а у кристалла $\text{LiNbO}_3\text{стехK}_2\text{O}$ – в области более высоких значений.

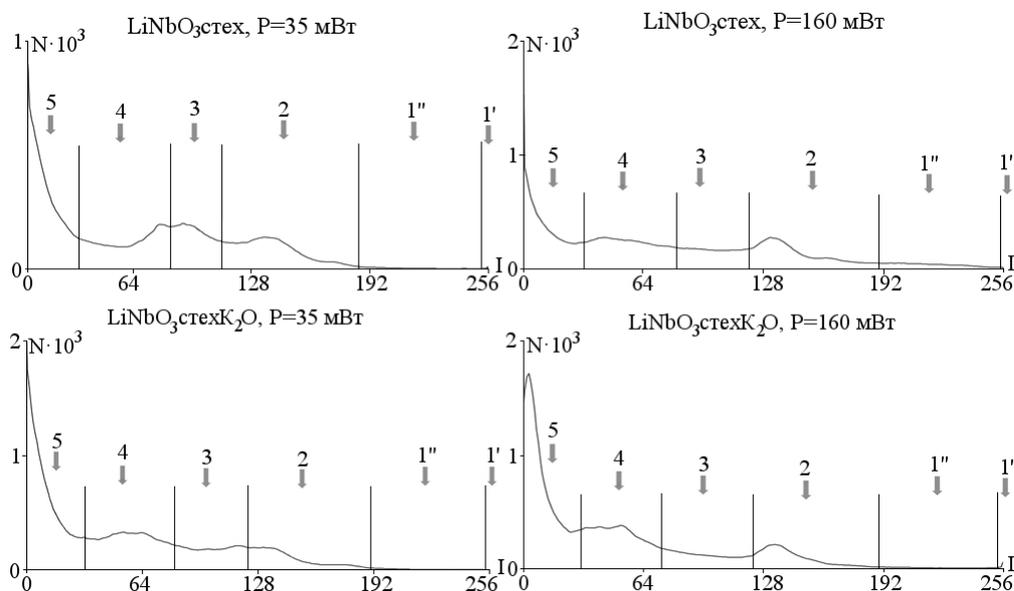


Рисунок 3. Зависимость количества пикселей ($N \cdot 10^3$) от уровня освещенности (I) картин ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ и $\text{LiNbO}_3\text{стехK}_2\text{O}$ под воздействием лазерного излучения мощностью $P=35, 160$ мВт на 240 секунде облучения.

В области 4 на рис. 3 также наблюдается максимум для каждого случая. Для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ под воздействием лазерного излучения 35 мВт этот максимум раскрывается ближе к высоким значениям N , тогда как под воздействием 160 мВт – ближе к низким значениям N . Тогда как у кристалла $\text{LiNbO}_3\text{стехK}_2\text{O}$ под воздействием лазерного излучения как высокой, так и низкой мощности максимум в области 4 наблюдается примерно в центре участка, причем есть признаки того, что максимум может быть двойным.

Область 5 во всех случаях на рис. 3 имеет большой максимум количества пикселей.

На рис. 4 представлены области картин ФИРС, которые соответствуют выделенным участкам на рис. 3.

Традиционно [2] самое яркое пятно в центре картины ФИРС принято называть первым слоем ФИРС. Однако из него выделился еще один уровень освещенности. Чтобы не нарушать принятую терминологию, эти два уровня освещенности названы как $1'$ и $1''$ (а не 1 и 2).

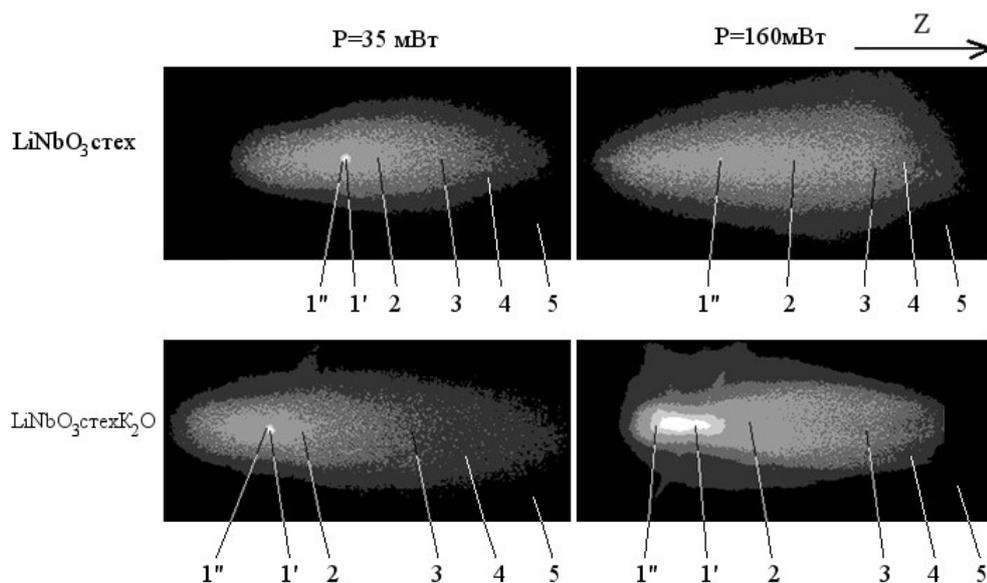


Рисунок 4. Разделение картин ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ и $\text{LiNbO}_3\text{стехK}_2\text{O}$ под воздействием лазерного излучения мощностью $P=35, 160$ мВт на 240 секунде облучения на слои согласно выводам, сделанным по рис. 3.

Самое яркое пятно в центре, обозначенное как $1'$ является местом выходом на переднюю грань кристалла нерассеянной мощности лазерного луча. Слой $1''$ является первым слоем непосредственно рассеянного излучения, то есть первым слоем ФИРС. Уровни освещенности 2 и 3 на рис. 4 соответствуют второму и третьему слоям ФИРС. Уровень освещенности 4 – это тот объем кристалла, который освещается третьим слоем ФИРС, однако в нем недостаточно энергии для возбуждения даже флуктуирующих лазерно-индуцированных дефектов. Этот уровень освещенности не несет полезной информации, поэтому он не обрабатывается при анализе картин ФИРС. Уровень освещенности 5 соответствует неосвещенному (темному) краю картины ФИРС.

Таким образом, для дальнейшего анализа картин ФИРС с целью выделения слоев ФИРС следует выбрать 4 самые яркие слоя: $1', 1'', 2, 3$.

Выводы

С помощью статистического анализа переведенных в режим оттенков серого картин ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ и $\text{LiNbO}_3\text{стехK}_2\text{O}$ под воздействием лазерного излучения мощностью $P=35, 160$ мВт доказано наличие 4 слоев, которые несут информацию о динамике поведения лазерного луча и трех слоев ФИРС в процессе облучения кристаллов лазерным излучением. Определены границы этих слоев для дальнейшего их анализа.

Благодарности

Автор выражает признательность зав. 25 лаборатории ИХТРЭМС КНЦ РАН Палатникову М.Н. и зав. сектором колебательной спектроскопии ИХТРЭМС КНЦ РАН Сидорову Н.В.

Литература

1. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маерин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 256 с.
2. Сидоров Н.В., Сюй А.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Трехслойная спекл-структура в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития // ДАН. 2011. Т. 437. №3. С. 352-355
3. Сидоров Н.В., Мануковская Д.В., Палатников М.Н. Фрактальный анализ картин фотоиндуцированного рассеяния света в стехиометрических кристаллах LiNbO_3 . Опт. спектр. 2015. Т. 118. № 6. С. 108-117. DOI: 10.7868/S0030403415060197
4. Мануковская Д.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Сюй А.В. Применение фрактального анализа для исследования картин фотоиндуцированного рассеяния света в кристаллах ниобата лития. Прикладная Физика. 2015. №1. С. 14-17
5. Палатников М.Н. Автореф. докт. дис. Апатиты, 2011. 487 с.;
6. Сидоров Н.В., Антонычева Е.А., Сюй А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава. Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1079–1084.

Сведения об авторе

Мануковская Диана Владимировна,
м.н.с., ИХТРЭМС КНЦ РАН, e-mail: deenka@yandex.ru

УДК 539.422.5

И. Г. Матвеева, М. П. Лебедев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТЕКСТОЛИТА, АРМИРОВАННОГО ТКАНЯМИ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ПЕРЕПЛЕТЕНИЯ

Аннотация

Изготовлены образцы базальто- и стеклотекстолита, полученные методом инфузии, путем последовательной укладки армирующего материала на форму. Определены физико-механические свойства образцов. Текстолит на основе базальтовой ткани имеет предел прочности при растяжении $\sigma_p=503,05 \pm 15$ МПа, при изгибе $\sigma_{и}=23,95 \pm 10$ Н/мм². Для стеклотекстолита $\sigma_p = 488,15 \pm 15$ Мпа, $\sigma_{и}=21,48 \pm 15$ Н/мм².

Ключевые слова:

композиционные материалы, текстолит, армирующие ткани, прочность.

I. G. Matveeva, M. P. Lebedev

INVESTIGATION OF STRENGTH PROPERTIES OF TEXTOLITE TIRED BY TISSUES WITH VARIOUS TYPE OF TEXTURE

Abstract

Samples of basalt and glass textolite obtained by infusion were fabricated by sequentially laying reinforcing material on the form. The physico-mechanical properties of the samples were determined. Textolite based on basalt fabric has a ultimate tensile strength $\sigma_t = 503,05 \pm 15$ MPa, ultimate bending strength $\sigma_b=23,95 \pm 10$ H/mm². For glass-textolite $\sigma_t = 488,15 \pm 15$ MPa, $\sigma_b=21,48 \pm 15$ H/mm².

Keywords:

composite materials, textolite, reinforcing fabrics, strength.

В последнее время в промышленности существует большой интерес к композитам – искусственно созданным многокомпонентным материалам, которые состоят из пластичной полимерной основы (матрицы) и армирующего наполнителя.

Многие композиты на основе волокон значительно превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим и физико-химическим свойствам. Они обладают коррозионной стойкостью, химической инертностью, низким коэффициентом теплопроводности, высокими удельными механическими характеристиками, малым удельным весом. Изделия и конструкции на основе композиционных материалов долговечны, использование композитов позволяет уменьшить массу конструкции и сократить расходы на установку и монтаж [1].

Армирование композиционных материалов, как правило, используется для улучшения механических свойств с неразбавленной системой смолы. Наиболее распространено подкрепление волокна смолой у стекловолокна. Существуют и другие типы волокон для армирования, такие как углеродное волокно, другие пластиковые волокна и в последнее время базальтовые волокна.

Ткани являются важным конструкционным армирующим материалом многих композиционных материалов и определяют их прочностные свойства, устойчивость к деформациям. Свойства тканей зависят от химической природы материала, из которого сделана ткань, и его строения и строения ткани. Основными показателями ткани являются: структура пряжи или нитей, вид переплетения, плотность, прочность, растяжимость [2].

Ткань образуется взаимным переплетением продольных – основных и поперечных – уточных нитей. Наиболее распространенными видами переплетения технических тканей являются: полотняное, саржевое и атласное.

В настоящей работе были использованы два виде переплетения: полотняное и саржевое.

Ниже представлен состав рецептуры полимерной матрицы.

- эпоксидная смола ЭД-22, ГОСТ 10587-84;

- отвердитель Изо-МТГФА, ТУ 2418-399-05842324-2004 производства ОАО “Стерлитамакский нефтехимический завод”;

- ускоритель реакции полимеризации Агидол 53, ТУ 2495-449-05742686-2003, производства ОАО “Стерлитамакский нефтехимический завод”. Состав рецептуры эпоксидангидридного связующего ЭДДИ представлен в таб. 1.1.

Таблица 1.1 – Состав рецептуры эпоксидангидридного связующего ЭДДИ

Наименования компонентов	Количество, % масс.
Эпоксидиановая смола ЭД-22	56,7
Отвердитель изо-МТГФА	42,5
Ускоритель Агидол 53	0,08

Для исследования влияния различных типов наполнителей были изготовлены образцы базальто- и стеклотекстолита, полученные методом инфузии, путем последовательной укладки армирующего материала на форму, пропиткой трёхкомпонентным эпоксидным связующим, состоящим из ЭД-22, Изо-МТГФА, Агидол 53, и отверждением при температуре $120 \pm 2^\circ\text{C}$, в течении 4 часов.

1. Лист базальтотекстолита толщиной 5 мм, состоит из 18 слоев базальтовой ткани БТ-11/1П. Плетение саржа 5/3. Наложение слоев – 45° относительно последующего слоя.

2. Лист стеклотекстолита 5 мм, состоящий из стеклоткани Ортекс 560 - 13 слоев. Плетение полотняное. Наложение слоев – 45° относительно последующего слоя.

Для определения физико-механических свойств базальто- и стекло текстолита, полученные образцы были подвержены серии испытаний на растяжение и изгиб с применением разрывной машины «Zwick Roel Z600», тип ВРС-F0600TN.R09, серийный номер:160088-2008 (ГОСТ 12004-81) на базе ЦКП ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН.

Растяжение полученных образцов осуществлялось в соответствии с ГОСТ 32656-2014 «Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение» [3]. Полученные результаты испытаний методом растяжения образцов базальто и стеклотекстолита представлены на рис. 1.

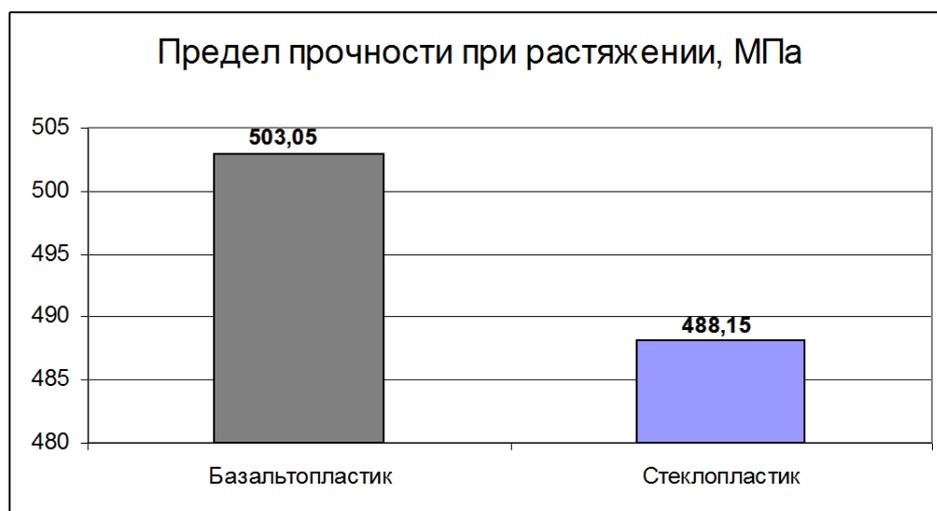


Рис. 1 Экспериментальные значения предела прочности при растяжении образцов базальтотекстолита и стеклотекстолита

Испытание на изгиб проводилось по методике ГОСТ 25.604-82 «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах» [4]. Полученные результаты испытаний методом трехточечного изгиба образцов базальтотекстолита и стеклотекстолита представлены на рис. 2.

Полученные результаты свидетельствуют, что экспериментальные образцы текстолита, полученные методом инфузии, на основе базальтовой ткани обладают более высокими прочностными свойствами, в частности образцы базальтотекстолита имеют значения предела прочности при растяжении $\sigma_p = 503,05 \pm 15$ МПа, образцы стеклотекстолита имеют $\sigma_p = 488,15 \pm 15$ МПа.

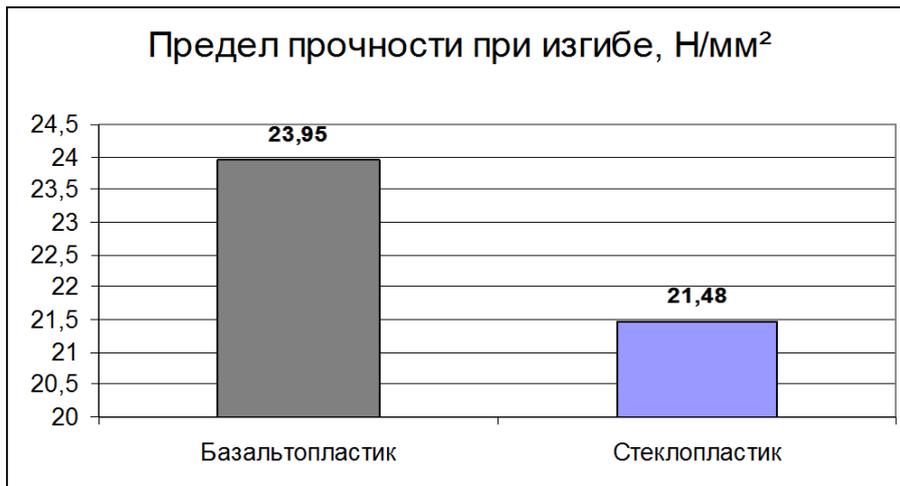


Рис. 2 Экспериментальные значения предела прочности при изгибе образцов базальтотекстолита и стеклотекстолита

Результаты исследования полученных образцов базальто и стеклотекстолита при изгибе, показывают схожие значения предела прочности, а именно текстолит на основе базальтовой ткани имеет $\sigma_{и}=23,95\pm 10$ Н/мм², а текстолит на основе стеклоткани имеет $\sigma_{и}=21,48\pm 15$ Н/мм² соответственно. Разрушение образцов базальто и стеклотекстолита носило ярко выраженный хрупкий характер разрушения, обусловленный волокнистой структурой полученных экспериментальных образцов.

Литература

1. Справочник по композиционным материалам / Под. Ред. Геллера Б.Э. М.: Машиностроение. 1988. 351с.
2. Васильев, В.В. Композиционные материалы: справочник / В.В. Васильев и др.; под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 510 с.
3. ГОСТ 32656-2014. Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение. — Введ. 2015-09-01.— М.: Стандартиформ, 2014.— 40 с.
4. ГОСТ 25.604-82. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах. — Введ. 1984-01-01.— М.: Стандартиформ, 2005.— 7 с.

Сведения об авторах

Матвеева Ирина Григорьевна,

Аспирант, Института физико-технических проблем Севера им. В.П.Ларионова СО РАН.
Россия, 677891, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1.
Эл. почта: mirkin1611@gmail.com

Лебедев Михаил Петрович,

чл.-кор. РАН, д.т.н., председатель ЯНЦ СО РАН, директор Института физико-технических проблем Севера им. В.П.Ларионова СО РАН.
Россия, 677891, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1.

УДК 615.281, 620.3

Е. В. Мищенко, Е. Ю. Каракатенко, М. Ю. Королева, Е. С. Бабусенко, Е. В. Юртов

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Ag-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОКРЫТИЯХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Аннотация

Изучено влияния концентрации цитрата натрия на размер, морфологию и антибактериальные свойства при получении наночастиц Ag-гидроксиапатита, которые могут быть использованы в качестве антибактериального компонента покрытий стоматологических имплантатов.

Ключевые слова:

гидроксиапатит, серебро, наночастицы, стоматологические имплантаты.

E. V. Mischenko, E. Yu. Karakatenko, M. Yu. Korolyova, E. S. Babusenko, E. V. Yurtov

SYNTHESIS OF Ag-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE NANOPARTICLES FOR APPLICATION IN COATINGS OF STOMATOLOGICAL IMPLANTS

Abstract

The influence of the sodium citrate concentration on the size, morphology and antibacterial properties of the preparation of Ag-hydroxyapatite nanoparticles has been studied. These nanoparticles can be used as an antibacterial component of dental implant coatings.

Keywords:

hydroxyapatite, silver, nanoparticles, dental implants.

Традиционно используемые в медицине металлические и полимерные костные имплантаты вызывают до 10 % осложнений в стоматологии, а риск развития воспаления окружающих тканей в ортопедии превышает 20 %. Для снижения нежелательных последствий на практике наиболее часто применяются биокерамические покрытия на основе гидроксиапатита (ГАП). ГАП ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$) сходен по химическому составу с костным матриксом и, благодаря этому, способен улучшать взаимодействие поверхности имплантатов с костной тканью, а также стимулировать остеогенез, особенно в послеоперационный период. Соединения серебра в малых дозах используются в качестве биосовместимого и нетоксичного антибактериального компонента [1]. Литературные данные свидетельствуют о сохранении, бактериостатических свойств Ag-ГАП после 2-х лет хранения при комнатной температуре, что делает актуальным производство наночастиц Ag-замещенного гидроксиапатита для применения в покрытиях стоматологических имплантатов [2]. На сегодняшний день существует большое количество способов получения наночастиц ГАП. Одним из наиболее эффективных является метод контролируемого осаждения в водной фазе благодаря его экономичности, простоте аппаратного оформления и возможности получения наночастиц с заранее заданными свойствами. Для предотвращения агрегации наночастиц и контроля их размеров и морфологии применяются различные модификаторы (ПАВ, стабилизаторы, полимеры и т.д.) [3,4]. Цитрат натрия является одним из основных регуляторов роста кристаллов ГАП в костной ткани человека. Поэтому в настоящей работе цитрат натрия был использован в качестве стабилизатора в ходе синтеза наночастиц Ag-ГАП.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации цитрата натрия на размер, морфологию и антибактериальные свойства получаемых наночастиц Ag-ГАП. В качестве прекурсоров были использованы $\text{Ag}(\text{NO}_3)$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и NaH_2PO_4 . Молярное соотношение $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Ca})$ в растворе варьировалось в диапазоне 0,05-0,15. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 500 об/мин в течение 10 минут. Затем добавляли водный раствор цитрата натрия с концентрацией от 0,05 до 0,3 М. Значение pH поддерживали на уровне 10 добавлением водного раствора NH_4OH . Температуру смеси поддерживали равной 40 °С.

Микрофотографии образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700. Измерение ζ -потенциала производили на приборе Zetasizer Nano (Malvern). ИК-спектры регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Nicolet 380», снабженном приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) «Smart Performer». Элементный состав продукта был определен с помощью приставки к растровому электронному микроскопу SDX-MAX. Антибактериальные свойства изучали в отношении грамположительных бактерий *V. Subtilis* и грамотрицательных *E. Coli*: 1 г порошка смешивали с 1 мл питательной среды, содержащей 10^9 бактерий. Оценка результатов производилась через 24 ч после инкубации исследуемых фрагментов в чашках Петри при 37°С. Результаты оценивали по количеству колоний микроорганизмов.

При высокой концентрации стабилизатора (0,25-0,30 М) водные дисперсии Ag-ГАП были устойчивы к седиментации в течение длительного времени. На рисунке 1 (А) в качестве примера представлена микрофотография наночастиц Ag-ГАП, полученных методом контролируемого осаждения в присутствии 0,10 М цитрата натрия. Данные рентгеноспектрального микроанализа образца, полученного в присутствии 0,10 М цитрата натрия, представлены на рисунке 1 (Б). Было установлено, что концентрация цитрата натрия влияет на степень замещения ионов кальция ионами серебра. С повышением концентрации стабилизатора степень замещения ионами серебра снижается, что может быть связано с образованием наночастиц серебра и их стабилизацией в растворе.

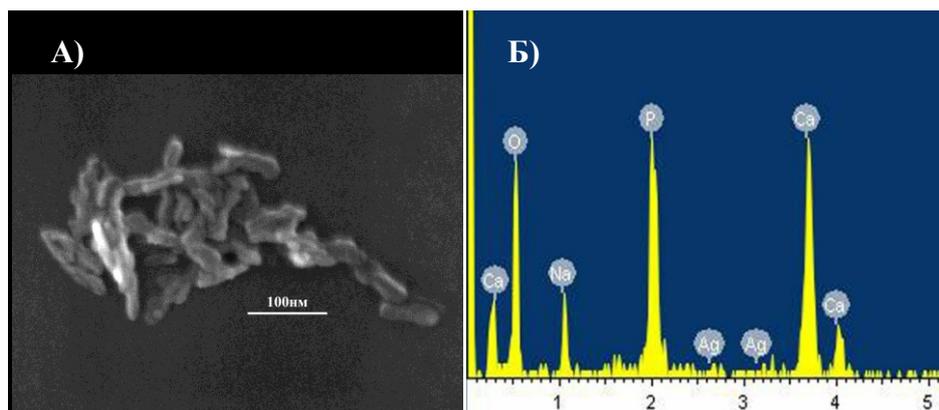


Рис. 1 Микрофотография наночастиц Ag-ГАП (А) и энергодисперсионный спектр (Б) образца, полученного в присутствии 0,10 М цитрата натрия

На рисунке 2 представлены результаты роста колоний *B. Subtilis* на чашках Петри, содержащих исследуемые порошки по сравнению с контрольным образцом не замещенного ГАП через 24 часа с 10^9 клеток *B. Subtilis*.

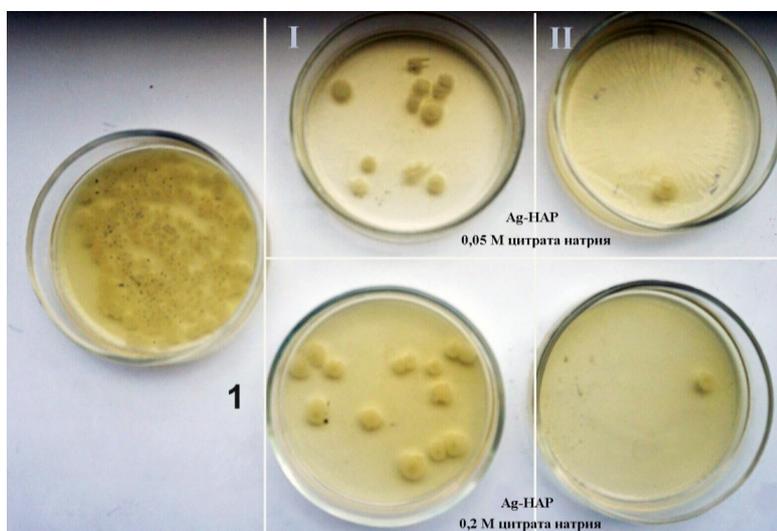


Рис. 2 Оценка результатов через 24 ч после инкубации исследуемых фрагментов в чашках Петри при 37°C: 1- контрольный образец; 2- концентрация цитрата натрия - 0,05 М (сверху) и 0,2 М (снизу), с 10^9 (I) и 10^8 (II) клеток *B. Subtilis*

При высевании 10^8 бактерий происходит полное ингибирование клеток *B. Subtilis* (Б). При высевании 10^{11} граммотрицательных *E. Coli*, образуются 10^2 степени колоний. Полное ингибирование *E. Coli* происходит при посеве 10^8 клеток бактерий (Таблица 1). При посеве 10^9 бактерий, образуются лишь 20 колоний. Было установлено, что количество добавленного цитрата практически не влияет на антибактериальные свойства порошков Ag-NAP.

Таблица 1. Результаты испытания антибактериальных свойств наночастиц Ag-NAP, синтезированных при различных концентрациях цитрата натрия, в отношении грамположительных бактерий *B. Subtilis* и граммотрицательных бактерий *E. Coli*

Исследуемый образец	Культуры микроорганизмов	
	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>
	Количество колоний, шт.	
Контрольный образец	10^{11}	10^9
Питательный бульон/Ag-ГАП (конц. цитрата натрия 0,05М; 24ч)	120	14
Питательный бульон/Ag-ГАП (конц. цитрата натрия 0,25М; 24ч)	124	13

Можно заключить, что цитрат натрия оказывает существенное влияние на размер, морфологию и степень замещения ионов кальция ионами серебра. Синтезированные наночастицы Ag-NAP могут быть использованы в качестве антибактериального компонента покрытий стоматологических имплантатов.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Литература

1. Franci G, Falanga A, Galdiero S, Palomba L, Rai M, Morelli G, Galdiero M. Silver nanoparticles as potential antibacterial agents // *Molecules*. – 2015. – Т. 20. – №. 5. – С. 8856-8874.
2. N. Rameshbabu, T.S. Sampath Kumar, T.G. Prabhakar, V.S. Sastry, K.V.G.K. Murty, K. Prasad Rao Antibacterial nanosized silver substituted hydroxyapatite: synthesis and characterization // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2007. – Т. 80. – №. 3. – С. 581-591.
3. Королева М.Ю., Гуляева Е.В., Юртов Е.В. Синтез в водной среде наночастиц CdS, ZnS и Ag₂S, стабилизированных бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия и моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана // *Журнал неорганической химии*. 2013. т. 58. № 9. с. 1159
4. Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Юртов Е.В. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. - № 6. - С. 710–716

Сведения об авторах:

Мищенко Елена Викторовна,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
Эл. почта: lena-mischenko@list.ru

Каракатенко Елена Юрьевна,

Аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Королёва Марина Юрьевна,

д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
m.yu.kor@gmail.com

Бабусенко Елена Сергеевна,

к.б.н., доцент кафедры биотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Юртов Евгений Васильевич,

член-корр. РАН, д.х.н., профессор заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
Эл. почта: rector@muctr.ru

УДК 69.01

А. О. Молчанов, В. В. Нелубова, Н. О. Кузьмина

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛ-УНОСА КАК КОМПОНЕНТА БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Аннотация

В работе рассматриваются некоторые свойства зол-уноса. Обоснована высокая дисперсность зол, изученная различными методами. Приводятся данные об их активности на основании количества активных кислотных центров на поверхности. Показаны микроструктурные особенности техногенного сырья, обуславливающие его эффективность как компонента бетонных смесей.

Ключевые слова:

техногенное сырье, зола-уноса, микроструктура, высокопрочный бетон

A. O. Molchanov, V. V. Nelubova, N. O. Kuzmina

SOME PROPERTIES OF FLY ASH AS A COMPONENT OF CONCRETE MIXTURES

Abstract

Some properties of fly ash are considered. The high dispersity of the ash, studied by various methods, is grounded. Data are given on their activity on the basis of the number of active acid sites on the surface. Microstructural features of technogenic raw materials are shown, which determine its effectiveness as a component of concrete mixtures.

Keywords:

technogenic raw materials, fly ash, microstructure, high-strength concrete

Современное строительное проектирование неразрывно связано с замысловатыми формами зданий и сооружений, применением сложных архитектурных конструкций и покорением новых вершин в многоэтажном строительстве. Всё это диктует необходимость использования высокопрочных бетонов нового поколения, отвечающих ряду необходимых свойств, обязательных при выполнении сложных архитектурных проектов. Разработка подобных бетонов невозможна без активных пуццолановых добавок, таких как зола-уноса, которая не только увеличивает прочность цементной матрицы, но и снижает пористость в бетонной смеси [1-9]. Стоит отметить, что золы-уноса уже доказали свою эффективность в качестве одного из основных компонентов при проектировании нетрадиционных связующих [6,7], дорожных асфальтобетонов [3,9] и др.

Эффективность пуццолановых добавок, как известно, определяется их активностью в смеси. В настоящей работе оценка качества зол-уноса как компонента бетонной смеси оценивалась на основании совокупности показателей, таких как, удельная поверхность, количество активных центров, микроструктурные особенности. В качестве объекта исследований были выбраны золы-уноса Рефтинской и Троицкой ГРЭС. Выбор производителя зол обусловлен их основностью: согласно ряду исследователей оба компонента являются низкокальциевыми, что обеспечивает их высокую активность по отношению к гидроксиду кальция, формируемому в течение гидратационных процессов твердеющего портландцемента.

Таблица 1 – Удельная поверхность зол-уноса

Зола-уноса	$S_{уд}$ по ПСХ, м ² /кг	$S_{уд}$ по Sorbi, м ² /кг
Рефтинская	221,3	2900
Троицкая	382,7	3200

Как известно, удельная поверхность является одной из важнейших характеристик активных компонентов бетонной смеси. Оценка удельной поверхности зол-уноса осуществляли двумя способами: с помощью прибора ПСХ-12(SP) и методом адсорбции газа с помощью прибора Сорби-М (таблица 1), позволяющего также учесть поры открытого и закрытого характера в общем объеме материалов. Согласно полученным данным, Троицкая зола превышает значение удельной поверхности для Рефтинской золы почти на 40 %. Тем не менее, оба компонента сопоставимы по дисперсности по данным метода адсорбции газа. В данном случае превышение показателя дисперсности Троицкой золы составляет всего 10 %. Вероятным объяснением данного факта может служить особая морфология поверхности Рефтинской золы, обуславливающей большее количества адсорбированного на ее поверхности газа при проведении испытания.

Для проверки высказанной гипотезы были изучены микроструктурные особенности зол-уноса. Исследования микроструктурных особенностей техногенного сырья проводились в Центре высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

Согласно полученным микрофотоснимкам техногенного сырья, сформированного в процессе сжигания твердого топлива в виде зол-уноса различных предприятий можно отметить, что исследуемые образцы представляют собой полифракционные материалы с содержанием частиц различной формы, размер которых колеблется от нескольких микрон до примерно 65 мкм (рисунок 1). Редко встречаются частицы с максимальным диаметром до 75 мкм. При этом основную часть материала представляют сферические частицы размером 5–15 мкм [3,8], имеющие гладкую стекловидную поверхность. Это придает сырьевым компонентам свойство, получившее название «шарикоподшипниковый эффект». Благодаря данной отличительной особенности, улучшается скольжение цемента и песка по стекловидной поверхности частичек золы. Такой пластифицирующий эффект позволит уменьшить содержание воды в бетонной смеси, что способствует повышению ее плотности и прочности.

Оценку качества зол как пуццоланового компонента бетонной смеси производили на основании данных о количестве активных центров на их поверхности (таблица 2, 3). Согласно полученным данным, Рефтинская зола отличается существенно большим количеством активных связей на поверхности. Это позволит качественное использование данного техногенного сырья как активного (пуццоланового) компонента смеси: введение такой золы в состав бетонных смесей обеспечит первичное ускоренное связывание излишка портландита. Кроме того, за счет высокой дисперсности при характерном полифракционном составе применение золы в составе смеси позволит добиться плотнейшей упаковки системы, что в совокупности обеспечит прирост прочности таких смесей по сравнению с классическими (без активных компонентов) [9,10].

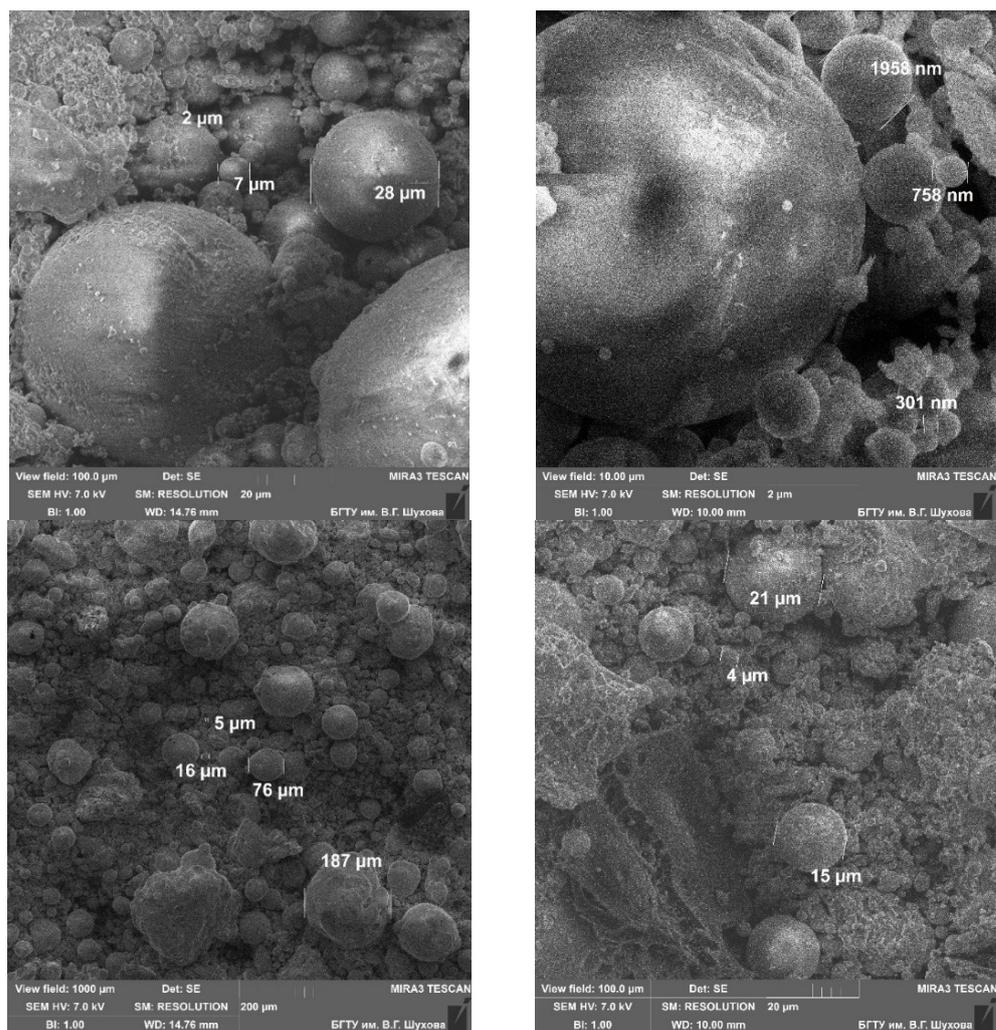


Рисунок 1 – Микроструктурные особенности зол-уноса:
а – Рефтинская ГРЭС, б – Троицкая ГРЭС

Таблица 2 – Количество центров адсорбции Троицкой ЗУ

№ п/п	Индикатор	pK _a	C _{ind} , мг-моль/мл	D ₀	D ₁	D ₂	q _{ркаx}
1	Кристаллический фиолетовый	0,8	0,0000175	2,11	2,157	2,201	36,492
2	Бриллиантовый зеленый	1,3	0,0000228	1,089	0,973	1,096	0,230
3	Фуксин	2,1	0,0000295	0,531	0,536	0,729	1,075
4	Метилловый оранжевый	3,46	0,0000611	1,951	1,944	2,026	0,009
5	Бромкрезоловый пурпурный	6,4	0,000037	0,920	1,123	1,079	0,177

Таблица 3 – Количество центров адсорбции Рефтинской ЗУ

№ п/п	Индикатор	pK _a	C _{ind.} мг-моль/мл	D ₀	D ₁	D ₂	q _{рkаx}
1	Кристаллический фиолетовый	0,8	0,0000175	2,083	2,071	2,284	158,785
2	Бриллиантовый зеленый	1,3	0,0000228	1,339	1,172	1,300	0,220
3	Фуксин	2,1	0,0000295	2,245	2,236	2,381	0,167
4	Метиловый оранжевый	3,46	0,0000611	1,951	2,071	2,024	0,149
5	Бромкрезоловый пурпурный	6,4	0,000037	1,159	1,497	1,267	0,734

Комплексный анализ состава и кислотно-основных свойств алюмосиликатного техногенного сырья из отходов топливно-энергетических предприятий в виде зол-уноса позволяет сделать вывод о том, что все исследуемые образцы обладают достаточно высоким потенциалом с точки зрения использования их в качестве структурирующих добавок. При этом зола-уноса Рефтинской ГРЭС отличается большей активностью, определяемой как интегральной характеристикой на основании дисперсности, морфологии частиц и активных центров. [11]

Работа выполнена в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.

Литература

1. Кожухова Н.И., Жерновский И.В., Строкова В.В. Оценка биопозитивности геополимерных вяжущих на основе низкокальциевой золы-уноса // Строительные материалы. 2012. № 9. С. 84-85.
2. Лебедев М.С., Строкова В.В., Потапова И.Ю., Котлярский Э.В. Влияние добавок низкокальциевой золы-уноса ТЭС на характеристики дорожного битумного вяжущего // Строительные материалы. 2014. № 11. с. 8-11.
3. Маркова И.Ю., Строкова В.В., Дмитриева Т.В. Влияние зол-уноса на вязкоупругие характеристики дорожного битума // Строительные материалы. 2015. № 11. С. 28-32.
4. Строкова В.В., Маркова И.Ю., Дмитриева Т.В. Исследование вариативности физико-механических свойств техногенного сырья в виде зол-уноса ТЭС различных генотипов с точки зрения использования для модификации битума // В сборнике: междисциплинарные подходы в материаловедении и технологии. Теория и практика. Сборник трудов всероссийского совещания заведующих кафедрами материаловедения и технологии материалов. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2015. С. 224-229.
5. Боцман Л.Н., Строкова В.В., Ищенко А.В., Боцман А.Н. Модифицирование бетона за счет введения различных видов добавок // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 6. С. 90–94.
6. Строкова В.В., Жерновский И.В., Мирошников Е.В., Кожухова Н.И. Некоторые вопросы метрологического контроля размерных параметров наноструктурированного минерального сырья // В сборнике: Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии Сборник докладов. 2010. С. 106-109.

7. Строкова В.В., Жерновский И.В., Череватова А.В., Кожухова Н.И., Нелюбова В.В. Эволюция подходов к выбору сырьевых материалов для производства строительных композитов // В сборнике: Роль технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья Сборник статей X Российской семинара по технологической минералогии. 2016. С. 13-24.
8. Kharkhardin A.N., Strokov V.V., Kozhukhova N.I. Critical dimension of small-size particles В сборнике: 11th World Congress on Computational Mechanics, WCCM 2014, 5th European Conference on Computational Mechanics, ECCM 2014 and 6th European Conference on Computational Fluid Dynamics, ECFD 2014 11. 2014. С. 2221-2228.
9. Потапова И.Ю., Лебедев М.С., Марков А.Ю. О возможности использования зол-уноса тэс в качестве добавки к битумам // В сборнике: Инновационные материалы, технологии и оборудование для строительства современных транспортных сооружений Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2013. С. 319-322.
10. Потапова И.Ю., Марков А.Ю. К вопросу о возможности модификации битума техногенными тонкодисперсными материалами // В сборнике: Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2014. С. 754-755.
11. Лебедев М.С., Строкова В.В., Жерновский И.В., Потапова И.Ю. Изменение свойств минеральных порошков из алюмосиликатного сырья под влиянием термической модификации // Строительные материалы. 2012. № 9. С. 68-71.

Сведения об авторах

Молчанов Андрей Олегович,

аспирант кафедры материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, andrei_molchanov@rambler.ru.

Нелюбова Виктория Викторовна,

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, nelubova@list.ru.

Кузьмина Наталия Олеговна,

аспирант кафедры материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, nataly26071992@mail.ru.

УДК 549.641.1:661.56:66.061.35:661.865

Н. В. Мудрук, Ю. В. Коровина, У. Ю. Кобылец

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА РЗЭ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПЕРОВСКИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Аннотация

Изучены составы растворов после проведения азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата, а также составы растворов дезактивированных путем осаждения железо-ториевого кека. Проведено экстракционное выделение РЗЭ из полученных растворов на фоне высокого содержания Са. Показано, что при экстракции РЗЭ Са из раствора удаляется практически полностью, но его остаточное содержание в реэкстракте не позволяет выделять чистый РЗЭ-концентрат после одностадийной экстракции.

Ключевые слова:

перовскит, концентрат, азотнокислотное вскрытие, железо-ториевый кек, экстракция, редкоземельные элементы.

N. V. Mudruk, Yu. V. Korovina, U. Yu. Kobylets

RECEIVING REE CONCENTRATE AFTER PEROVSKITE CONCENTRATE DECOMPOSITION BY NITRIC ACID

Abstract

The composition of the solution obtained by the decomposition of perovskite concentrate by nitric acid and composition of the solutions deactivated by precipitation of the iron-thorium cake has been studied. Extraction of REE from the solutions obtained has been carried out against the background of a high Ca content. It is shown that Ca has been almost completely removed from the solution, but its residual content in the resulting solution does not allow the receiving of pure REE concentrate after one-step extraction.

Keywords:

perovskite, concentrate, nitric acid decomposition, iron-thorium cake, extraction, rare-earth elements.

Введение

Значительным резервом увеличения добычи титана и сопутствующих полезных металлов могут стать их нетрадиционные источники. На повестке дня стоит задача освоения титановых месторождений с нетрадиционными типами руд, которые ранее не использовались в промышленности, – например, таких, где главным рудным минералом является перовскит [1].

Перовскит представляет собой титанат кальция CaTiO_3 , в котором наряду с титаном содержатся и другие ценные компоненты – тантал, ниобий, редкоземельные элементы (РЗЭ)[2].

Известно большое количество реагентов для вскрытия минерального сырья. Обычно в роли таких реагентов выступают «агрессивные среды» – кислоты, щелочи, окисляющие агенты, аммонийные и фторидно-аммонийные реагенты. Выбор реагента зависит от типа сырья, от извлекаемых элементов, доступности реагента в данном регионе и его стоимости. Для переработки перовскитового концентрата используются кислотные методы вскрытия, которые основаны на различии растворимости титана и сопутствующих компонентов в кислотах.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработаны различные варианты комплексной технологии переработки перовскита: азотнокислотно-сернокислотная, солянокислотная, солянокислотно-гидрофторидная, сернокислотная, азотнокислотная и другие, дающие возможность получать широкий спектр товарных продуктов [3]. Они предполагают получение наряду с диоксидом титана и редкометаллической продукцией дубителей для кож, компонентов сварочных материалов и многих других продуктов, соотношения между которыми может меняться в зависимости от конъюнктуры рынка [4].

Азотнокислотная схема разложения перовскита решает одну из важнейших задач процесса – отделение титана, ниобия и тантала от РЗЭ, кальция и тория. Продукт, получаемый при азотнокислотном вскрытии перовскитового концентрата, представляет собой суспензию, состоящую из азотнокислотного раствора и осадка – кека [5].

Извлечение компонентов в раствор и состав осадка зависят, главным образом, от концентрации и расхода азотной кислоты, используемой для разложения, а также от технологических параметров процесса (температура, давление, продолжительность). В осадке сосредоточены Ti, Nb и Ta в виде гидроксидов, в азотнокислотном растворе – Fe, Ca, РЗЭ, U

и Th. Для дальнейшей эффективной переработки азотнокислотного раствора с выделением соединений РЗЭ необходимо провести дезактивацию с одновременным удалением железа. Для осаждения железо-ториевого кека используют известковое молоко с концентрацией 15% CaO. Осаждение проводят при непрерывном перемешивании раствора и контроле pH до достижения pH = 4,7-5,0. При этом температура смеси достигает 58-60°C [6].

В таблице 1 приведено содержание основных РЗЭ и кальция в растворе после осаждения из него железо-ториевого кека. Содержание железа и тория после осаждения составляло величины ниже предела обнаружения прибора [6].

Таблица 1 – Содержания элементов в растворе после удаления железо-ториевого кека.

Элемент	Содержание в растворе		
	до осаждения железо-ториевого кека, г/л	после осаждения железо-ториевого кека, г/л	после осаждения железо-ториевого кека, мас.% от исходного
Ca	131,4	115,3	87,8
La	3,5	3,1	88,6
Ce	7,7	6,1	79,2
Pr	0,8	0,7	87,5
Nd	2,8	2,2	78,6
Σ РЗЭ	18,2	14,1	77,5

Цель дальнейшей переработки полученного дезактивированного раствора – выделение концентрата РЗЭ. В литературе описаны несколько вариантов получения различных соединений РЗЭ – осаждение карбонатов [7], осаждение оксалатов [8, 9], получение фторидов [10], экстракционное выделение РЗЭ [11]. В работе [11] показано, что РЗЭ и HNO₃ практически полностью переходят в органическую фазу за счет присутствия высаливателей – нитратов натрия и кальция. Изотермы экстракции подняты достаточно высоко, однако насыщение органической фазы РЗЭ значительно ниже расчетной емкости вследствие высаливания их из органической фазы кислотой [11]. Ввиду высокого содержания кальция в исследуемом азотнокислотном растворе был выбран последний вариант – получение соединений РЗЭ с помощью экстракции трибутилфосфатом (ТБФ).

Материал и методика исследований

В работе использовали перовскитовый концентрат, химический состав которого приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав перовскитового концентрата.

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
TiO ₂	51,12	SiO ₂	4,70
CaO	32,86	Al ₂ O ₃	0,58
Ln ₂ O ₃	4,87	Na ₂ O	0,57
Fe ₂ O ₃	2,19	K ₂ O	0,26
Nb ₂ O ₅	1,17	MgO	1,04
Ta ₂ O ₅	0,07	ThO ₂	0,11

Экстракцию проводили ТБФ (100%) в стеклянных делительных воронках при соотношении $V_0:V_B = 1:1$. Для реэкстракции использовали воду и раствор азотной кислоты (1М) при соотношении $V_0:V_B = 1:3$. Время перемешивания составляло 15 мин.

Содержание элементов в растворах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Plasma 400» (PerkinElmer, США), а также на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) ELAN 9000 DRC-e (PerkinElmer, США).

Результаты и их обсуждение

В ходе работы было установлено, что экстракция РЗЭ ТБФ с последующей реэкстракцией раствором азотной кислоты позволяет практически полностью извлечь РЗЭ в экстракт, однако при этом происходит соэкстракция Са из исследуемого раствора. Степень соэкстракции Са составляет 40-50%, что при высоком исходном содержании Са дает высокое (по сравнению с концентрациями РЗЭ) содержание кальция и в экстракте. Концентрации элементов в растворе до экстракции, в экстракте и степени извлечения приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели по экстракции РЗЭ и Са.

Элемент	Содержание в растворе до экстракции, г/л	Степень извлечения элемента, %	Содержание в экстракте, г/л
Са	115,30	43,0	49,58
La	3,12	98,7	3,08
Ce	6,10	99,0	6,04
Pr	0,73	99,3	0,72
Nd	2,21	99,3	2,19
Σ РЗЭ	14,11	99,0	13,97

Реэкстракция водой не дает удовлетворительных степеней извлечения элементов в реэкстракт. Реэкстракция раствором азотной кислоты (1М) при тех же условиях (время перемешивания, соотношение объемов фаз) позволила извлечь РЗЭ в реэкстракт практически полностью, степени извлечения отдельных элементов достигли 95-98%. Концентрации элементов и степени их извлечения в реэкстракты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели по реэкстракции РЗЭ и Са.

Элемент	Содержание в о.ф. до реэкстракции, г/л	Реэкстракция водой $V_0:V_B = 1:3$		Реэкстракция раствором 1М HNO_3 , $V_0:V_B = 1:3$	
		Степень извлечения элемента, %	Содержание в реэкстракте, г/л	Степень извлечения элемента, %	Содержание в реэкстракте, г/л
Са	49,6	4,9	0,8	42,2	7,0
La	3,1	10,7	0,1	95,1	1,0
Ce	6	11,6	0,23	95,3	1,9
Pr	0,7	10,1	0,03	98,9	0,23
Nd	2,2	9,0	0,07	97,1	0,7
Σ РЗЭ	14	11,0	0,5	96,4	4,5

Эксперименты показали, что при данных условиях извлечение РЗЭ в реэкстракт достигает 95-98%. С ростом степени извлечения РЗЭ увеличилась и степень извлечения Са (по сравнению со степенью его извлечения при реэкстракции водой) в реэкстракт. Учитывая изначально высокое содержание Са в растворе, поступающем на экстракцию, удалось уменьшить его концентрацию (до ~6% от исходного) без значительной потери ценных компонентов – РЗЭ. Но при этом содержание Са в реэкстракте достигает значения того же порядка, что и содержание РЗЭ. Содержания элементов в граммах приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Содержание РЗЭ и Са в исходном растворе до экстракции и в реэкстракте.

Элемент	Содержание в растворе до экстракции, г	Содержание в реэкстракте, г	Содержание от исходного, %
Са	1,153	0,07	6,1
La	0,031	0,03	96,8
Ce	0,061	0,057	93,4
Pr	0,070	0,069	98,5
Nd	0,022	0,021	95,5
Σ РЗЭ	0,141	0,135	95,7

Выводы

В процессе работы были изучены составы растворов, полученных после вскрытия перовскитового концентрата азотной кислотой, а также составы растворов дезактивированных путем осаждения железо-ториевого кека. Полученные показатели жидкостной экстракции РЗЭ из дезактивированных растворов показали возможность практически полного извлечения РЗЭ из исследуемых растворов с одновременным снижением содержания Са от величины 110-120г/л до значений порядка 5-7г/л при одностадийной экстракции. Результаты исследования показали, что для получения концентрата РЗЭ достаточной чистоты, необходимо провести дополнительную очистку раствора от оставшегося Са. Авторы предполагают, что для этого необходимо провести дополнительные исследования, в частности уточнить влияние различных условий экстракции и реэкстракции (увеличение количества ступеней экстракции, изменение соотношения объема фаз, изменение концентрации азотной кислоты в растворе-реэкстрагенте), либо использовать многостадийную перекристаллизацию соединений РЗЭ из полученного раствора.

Литература

1. Тигунов Л. П., Быховский Л. З., Зубков Л. Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая, № 17. Москва: Изд-во ВИМС, 2005. – 104 с.
2. Химическая технология редкоземельного сырья Кольского полуострова / под ред. А. Г. Бабкина. – Ленинград: «Наука», 1972. – 124 с.
3. Николаев, А. И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. – Апатиты: КНЦ РАН, 1991. – 116 с.
4. Николаев, А. И. Азотнокислотно-гидрофторидная технология переработки перовскита / А. И. Николаев, Л. Г. Герасимова, В. Г. Майоров, В. Б. Петров // Цветные металлы. – 2002. – №9. – С.65-68

5. Герасимова, Л. Г. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, В. Б. Петров, Ю. Г. Бычеля // Цветные металлы. 2017. В печати.
6. Мудрук Н.В. Выделение железо-ториевого кека из технологических растворов после азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата / Мудрук Н.В., Коровина Ю.В., Елизарова И.Р., Николаев А.И. // Цветные металлы. 2017. В печати.
7. Штуца, М. Г. Исследование процесса осаждения карбонатов РЗЭ / М. Г. Штуца, А. В. Кардаполов, В. Б. Филиппов, Н. А. Сынина // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 71-74.
8. Локшин, Э.П. Исследование сернокислотного выщелачивания РЗМ, фосфора и щелочных металлов из фосфодигидрата / Э. П. Локшин, О. А. Тарева, И. Р. Елизарова // Журнал прикладной химии. – 2010. –Т. 83. –№ 6. – С. 899-905
9. Зинин, Д. С. Получение и физико-химическое исследование оксалатного и оксидного концентратов РЗЭ / Д. С. Зинин, Н. Н. Бушуев // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 87. – № 11. – С. 1568-1576.
10. Крысенко, Г. Ф. Выделение РЗЭ при гидрофторидной переработке перовскитового концентрата / Г. Ф. Крысенко и др. // Химическая технология. – 2015. – Т. 16. – № 10. – С. 625-630.
11. Лебедев, В.Н. Переработка растворов азотнокислотного выщелачивания лопарита / В. Н. Лебедев, В. А. Маслобоев, С. Д. Сергеева, А. В. Руденко. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1997. –104с.

Сведения об авторах

Мудрук Наталья Владимировна,

мл. науч. сотр., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Кольский научный центр РАН, д. 26А, Академгородок, г.Апатиты Мурманской обл. 184209, тел. (815-55)-7-94-31, факс: (815-55)-61-658.
E-mail: kimnat@chemy.kolasc.net.ru

Коровина Юлия Викторовна,

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Кольский научный центр РАН, д. 26А, Академгородок, г.Апатиты Мурманской обл. 184209, тел. (815-55)-79-431, факс: (815-55)-61-658.
E-mail: korovina@chemy.kolasc.net.ru

Кобылец Ульяна Юрьевна,

студент гр. Хб-140-1, 3 курс АФ МГТУ (Апатитский филиал Мурманского технического университета), д. 50а, ул. Ферсмана, г. Апатиты,
E-mail: ulyana-kobylec@mail.ru

УДК 543.51, 543.067.2

А. И. Новиков, С. В. Дрогобужская

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ТИТАНОВЫХ АНОДОВ
МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ,
ВЫБОР УСЛОВИЙ И ПОДХОДОВ**

Аннотация

Метод масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором применен для исследования покрытия нерастворимых титановых анодов. Осуществлен выбор условий оптимального испарения материала анода, определен элементный состав и распределение элементов по профилю покрытия.

Ключевые слова:

масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, лазерная абляция, титановые аноды, покрытие.

A. I. Novikov, S. V. Drogobuzhskaya

**STUDY OF THE COATING OF TITANIUM ANODES BY THE METHOD OF MASS
SPECTROMETRY WITH LASER ABLATION, CONDITIONS AND APPROACHES**

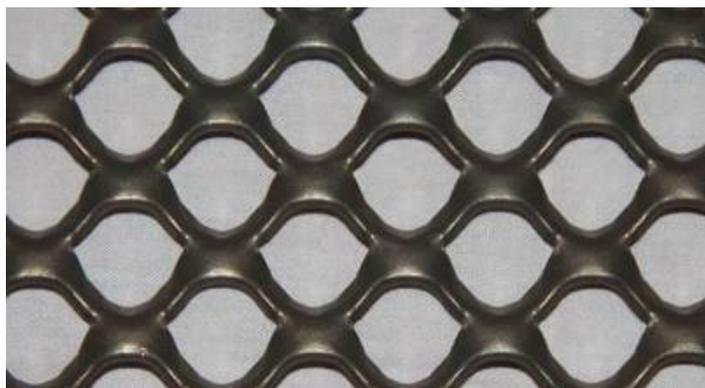
Abstract

Mass spectrometry with laser ablation was applied to study of the coating of titanium insoluble anodes. Selected optimal conditions for the evaporation of anode material. Was determined the elemental composition and distribution of elements in the profile of the coating.

Keywords:

mass spectrometry with laser ablation, titanium anodes, coating

Титановые аноды (рис.1) с окисно-иридиевым и окисно-рутениевым покрытием представляют собой нерастворимые аноды, которые используются при проведении электролиза в тех случаях, когда необходимо обеспечить протекание электрического тока через электролит и не допустить загрязнения электролита продуктами разрушения анодного материала. От качества материала покрытия нерастворимого анода зависит не только его электрохимическая, но и химическая стойкость. Это особенно важно, если нерастворимый анод используется непосредственно в химически агрессивных средах.



**Рисунок 1- Нерастворимый титановый анод с окисно-иридиевым
и окисно-рутениевым покрытием**

Нерастворимые титановые аноды, содержащие платиновые металлы в покрытии, являются довольно дорогостоящим материалом, который должен обладать заявленными производителем характеристиками. В связи с этим возникла необходимость исследования элементного состава покрытия по всей его толщине, в разных зонах, и по возможности, оценки его толщины, что можно сделать только с привлечением методов локального анализа. Для решения задачи предложено использовать метод масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором. Основной целью данного исследования стал выбор условий для применения данного метода с целью анализа покрытий анодов в условиях отсутствия стандартных образцов состава.

Материал и методика исследований

Для исследования использовали нерастворимые титановые аноды, применяемые металлургическими предприятиями для производства никеля, бывшие в эксплуатации в течение определенного срока. Исследование участков поверхности нерастворимых анодов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерным пробоотбором. Измерения проводили на приборе ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). Для прямого ввода образцов использовали лазерный испаритель UP-266 MACRO (New Wave Research, Великобритания) с лазером на основе алюмо-иттриевого граната YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе до 20 Дж/см², частота повторения импульсов 1–10 Гц, диаметр пятна абляции 20–780 мкм, длительность импульса 4 нс. Параметры полученных линий прожигов и кратеров исследовали с применением микроскопа LEICA OM 2500 P с камерой LEICA DFC 290.

Результаты и их обсуждение

При взаимодействии лазерного излучения с исследуемым материалом протекает множество процессов [1-3], поэтому предварительно был проведен выбор условий испарения покрытий на нерастворимых титановых анодах для получения оптимального аналитического сигнала при минимальной погрешности. Покрытия анодов подвергали послойному испарению с элементным анализом каждого слоя, а также проводили сканирование образцов «в линию» (перемещение лазерного луча по поверхности при непрерывном измерении сигнала). Часть материала, отобранного от образца, фиксировали в шайбе из полимерного материала для проведения сканирования среза покрытия. Для расчета концентраций элементов использовали безэталонный метод. Для пробоотбора при сканировании «в линию» устанавливали максимальную мощность UP-266 MACRO с частотой повторения импульсов от 5 до 7 Гц и скоростью сканирования 1 мкм/с, диаметр лазерного луча изменяли в соответствии с реализуемой задачей от 35 до 155 мкм. При послойном анализе использовали диаметр луча 155-350 мкм.

Качественный анализ покрытий некоторых образцов выявил наличие в покрытии не только иридия и рутения, но и тантала, вольфрама и никеля. Причем, тантал входил непосредственно в состав покрытия, а отложения вольфрама и никеля на поверхности анода связаны с его работой в электролизной ванне. В составе покрытий других анодов тантала не обнаружено.

Для оценки однородности покрытия было проведено сканирование образца вдоль поверхности с частотой импульсов 7 Гц и скоростью сканирования 1 мкм/с. Результаты представлены на рисунке 2. Анализ данных

показывает неравномерное распределение элементов (особенно иридия) по поверхности исследуемого анода, что может быть связано с шероховатостью покрытия и его неоднородным составом. Рост концентрации титана при снижении содержания других компонентов покрытия говорит об уменьшении толщины исследуемого слоя.

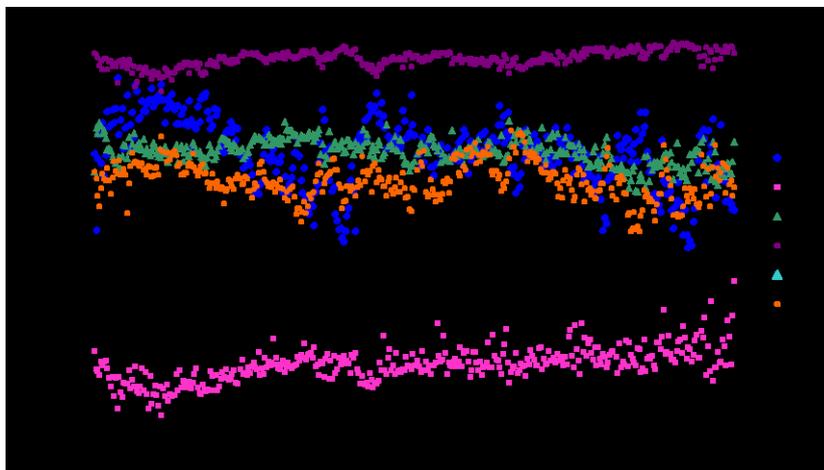


Рисунок 2 - Сканирование покрытия по поверхности, диаметр лазерного луча 35 мкм

Для послойного анализа покрытия использовали частоту импульсов 5 Гц и диаметр пятна абляции от 155 до 350 мкм . Снижение частоты импульсов позволило регистрировать более тонкие испаренные «слои», а увеличение диаметра лазерного луча дало некоторое усреднение по поверхности (рисунок 3). Анализ выявил наличие слоев с разным элементным составом: верхний слой данного анода содержит, преимущественно, тантал, концентрация которого снижается по глубине, далее появляются слои, содержащие рутений, а затем иридий при возрастающей концентрации титана, что свидетельствует о полном испарении покрытия.

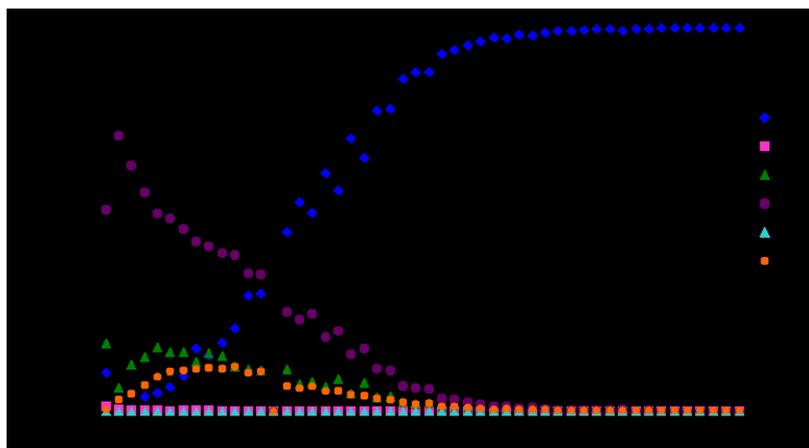


Рисунок 3 - Послойный анализ при сканировании покрытия в поперечном направлении, диаметр лазерного луча 155 мкм

Сканирование среза покрытия и измерения проводили при перемещении лазерного луча как из шайбы, поперек покрытия в титан, так и в обратном направлении со скоростью 1 мкм/с (рисунок 4). Частота импульсов лазера составляла 7 Гц, а диаметр пятна абляции 35 мкм. На основании полученных данных построен профиль покрытия (изменения концентрации элементов от поверхности вглубь покрытия). На основании полученных результатов можно сделать вывод, что верхний слой содержит, в основном, тантал, далее идет слой рутения и затем слой иридия. Полученный график отражает не только массовую долю элементов в покрытии и порядок следования слоёв, на основании графика, учитывая скорость перемещения лазерного луча, можно оценить толщину каждого слоя.

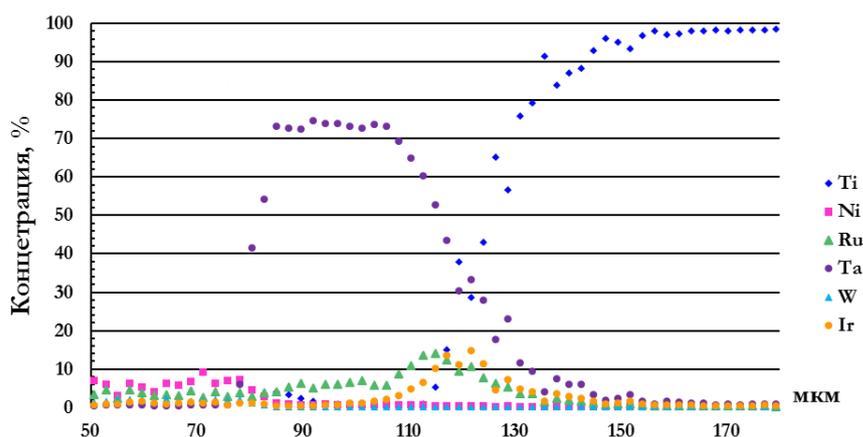


Рисунок 4 - Поперечное сканирование покрытия, диаметр лазерного луча 35 мкм, скорость - 1 мкм/с

Кроме того, данный способ сканирования резко снижает процессы фракционирования, являющиеся наибольшей проблемой в методе ЛА ИСП МС.

Для расчета концентраций элементов использовали безэталоный метод. Квантификация аналитического сигнала позволила оценить интенсивность единицы концентрации для каждого изотопа элемента. Соотнесение сигнала к мольной концентрации дало возможность провести расчеты массовых концентраций элементов.

Дополнительный анализ, проведенный на сканирующем электронном микроскопе LEO 420 (Carl Zeiss) с дисперсионной приставкой INCA Energy 400 (Oxford Instrument) показал результаты (исполнитель Семушин В.В.), которые согласуются с данными ЛА ИСП МС.

Выводы

Исследовано покрытие нерастворимых титановых анодов методом масс-спектрометрии с лазерным отбором пробы, для чего предварительно осуществлен выбор параметров работы лазерной установки. Проведено сканирование образца вдоль поверхности, послойный анализ и «торцевое» сканирование, что позволило получить профиль покрытия и оценить распределение массовой доли элементов по покрытию.

Благодарности

Авторы выражают благодарность зав. сектором ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.х.н. Касикову А.Г. за предоставление образцов для исследования.

Литература

1. Fernandez B., Claverie F., Pecheyran C., Donard O.F.X. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS //Trends in analytical chemistry. 2007. V. 26. № 10. P. 951-966.
2. Russo R.E., Mao X.L., Gonzalez J.J et al. Laser ablation in analytical Chemistry // Anal. Chem. 2013. 85. P. 6162-6177.
3. Вотяков С.Л., Адамович Н.Н. О процессах лазерного испарения и использования водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов //Литосфера. 2011. № 4 С.56-69.

Сведения об авторах

Новиков Андрей Игоревич,

младший научный сотрудник, аспирант ИХРЭМС КНЦ РАН, 9537519571@mail.ru.

Дрогобужская Светлана Витальевна,

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник ИХРЭМС КНЦ РАН, Drgo_sv@chemy.kolasc.net.ru.

УДК 691

Ю. Н. Огурцова, В. В. Строкова

ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА С ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНОЙ МАТРИЦЕЙ ПРИ ЭПИКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ

Аннотация

В статье рассмотрено влияние активного гранулированного компонента на основе кремнеземного сырья на минеральный состав цементного камня, микроструктурные особенности и пористость бетонной матрицы. Установлено активное структуро- и фазообразующее действие раствора полисиликатов натрия, формирующегося при тепловлажностной обработке бетона с активным гранулированным компонентом.

Ключевые слова:

контактная зона, фазовый состав, эпикристаллизационное модифицирование, пористость, нанопористость, микроструктура, тепловлажностная обработка

Y. N. Ogurtsova, V. V. Stroko

FEATURES OF THE CONTACT ZONE OF THE ACTIVE COMPONENT WITH A CEMENT-SAND MATRIX DURING EPICRYSTAL MODIFICATION

Abstract

The article deals with the influence of the active granular component on the basis of silica raw materials on the mineral composition of the cement stone, microstructural features and porosity of the concrete matrix. The active structure and phase-formation effect of the sodium polysilicate solution was established.

Keywords:

contact zone, phase composition, epicrystal modification, porosity, nanoporosity, microstructure, heat treatment

Введение

Объемная пропитка бетонной матрицы является одним из эффективных методов улучшения ее свойств: повышения плотности и прочности, снижения проницаемости для различных, в том числе агрессивных, сред [1–3]. Данный метод не находит широко распространения, так как зачастую для достижения требуемых характеристик достаточно поверхностной обработки изделий. Поверхностная обработка, хоть и менее долговечна, но более эффективна с экономической точки зрения.

В некоторых случаях объемная модификация может найти свое применение. Например, в тонкостенных изделиях, соприкасающихся с агрессивной средой, в изделиях, повторная поверхностная обработка которых не возможна и т.д. [4–6].

В частности при использовании активного гранулированного компонента возможна объемная пропитка модифицирующим раствором полисиликатов натрия. При тепловлажностной обработке в ядре гранулированного компонента формируются флюиды из растворов полисиликатов натрия, происходит их миграция через оболочку гранул и распределение в объеме бетонной матрицы. В данном случае реализуется эпикристаллизационное модифицирование бетонной матрицы – инфильтрационное метасоматическое преобразование кристаллической матрицы активированными функциональными системами, полученными при термической активации активного гранулированного компонента [7, 8].

Материалы и методика исследований

Для производства активного компонента в работе использовалось кремнеземное сырье – опока Алексеевского месторождения (респ. Мордовия) (табл. 1). Сырье предварительно измельчалось с использованием щековой дробилки и шаровой мельницы до удельной поверхности 2000 м²/кг.

Таблица 1. Химический состав опоки Алексеевского месторождения

Содержание оксидов, мас. %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	прочее
87,27	5,91	2,42	1,53	1,19	0,82	0,29	0,28	0,29

Щелочной компонент ядра заполнителя, используемый как активатор кремнеземной составляющей, гидроксид натрия ГОСТ Р 55064–2012. Содержание щелочи в составе ядра заполнителя составляло 10% от массы кремнеземного сырья.

Для создания оболочки гранулированного заполнителя, а также в качестве вяжущего материала для изготовления образцов цементного камня и бетона использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108–2003 производства ЗАО «Белгородский цемент».

В качестве мелкого заполнителя бетонных смесей использовали природный кварцевый песок Корочанского месторождения Белгородской области.

Активный компонент, состоящий из ядра (кремнеземный компонент и водный раствор NaOH) и защитной оболочки (портландцемент), получали с использованием тарельчатого гранулятора. Полученный заполнитель, представляющий собой смесь гранул размером 0,315–1,25 мм, вводили в сухую цементно-песчаную смесь.

Во время тепловлажностной обработки бетона происходит активация содержимого ядра активного компонента. В результате взаимодействия кремнеземного компонента со щелочным образуется раствор полисиликатов натрия, который проникает в бетонную матрицу через защитную оболочку гранулы.

Для выявления механизма взаимодействия растворов полисиликатов натрия с продуктами гидратации цементного камня, проводился рентгенофазовый анализ (РФА) модельных образцов цементного камня после пропитки растворами полисиликатов натрия. Выдерживание образцов цементного камня в растворах полисиликатов проводилось в течение 28 суток. Использование модельных систем вместо активного гранулированного компонента было обусловлено необходимостью исключения при пробоподготовке следующих факторов: неоднородности толщины слоя пропитки и попадания в пробу цементного камня элементов активного гранулированного компонента.

Для получения модельных систем навеска опоки смешивалась с 30 %-м раствором NaOH. Смесь подвергалась тепловлажностной обработке в пропарочной камере в течение 2 ч при 80 °С. Термообработанная суспензия фильтровалась. Выдерживание образцов цементного камня в полученных растворах полисиликатов проводилось в течение 28 суток.

РФА образцов цементного камня проводился по дифракционным спектрам, полученным на рентгеновской рабочей станции WorkStation ARL 9900, с использованием излучения Со-анода. Качественный РФА минеральных кристаллических фаз проведен с использованием базы дифракционных данных PDF-2. Для определения количественных соотношений кристаллических фаз (в масс.%) применен полнопрофильный количественный РФА с использованием программы DDM v.1.95e.

Для исследования влияния активного компонента на особенности микроструктуры и пористости бетонной матрицы использованы образцы мелкозернистого бетона следующего состава: соотношение цемент : песок – 1/4, В/Ц=0,4, содержание активного компонента – 30 % от объема сухой смеси.

Микроструктурные особенности образцов мелкозернистого бетона с использованием активного компонента исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

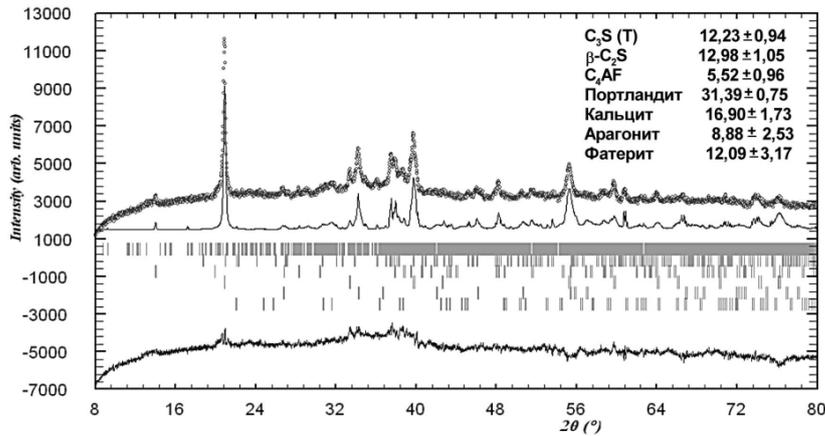
Определение удельной активной поверхности и распределения нанопор образцов мелкозернистого бетона проводилось с помощью прибора SoftSorbi-II ver.1.05 по 4-х точечному методу БЭТ.

Результаты и их обсуждение

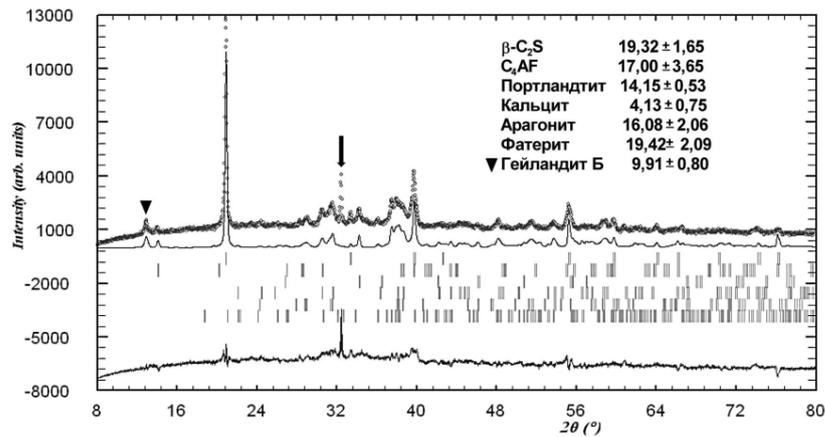
Процессы, протекающие в контактной зоне между активным компонентом и цементно-песчаной матрицей, наряду со свойствами самой матрицы в значительной мере отвечают за характеристики композита [7, 8]. В связи с этим, при реализации эпикристаллизационного модифицирования важным является исследование влияния модифицирующего раствора полисиликатов натрия на состав новообразований и структурные особенности кристаллической матрицы.

Минеральный состав затвердевшего цементного камня (рис. 1) из портландцемента характеризуется высокой степенью карбонатизации портландита с образованием не только кальцита, но и его полиморфных модификаций – арагонита и фатерита (ватерита). Рентгенометрическая

диагностика дифракционных спектров портландцементного камня, выдержанного в щелочном растворе с опоккой, показала появление на рентгенограммах отражения с межплоскостным расстоянием $d=7,914\text{\AA}$. Принимая во внимание допущение, что это одно из наиболее интенсивных отражений кристаллической фазы, являющейся результатом взаимодействия коллоидного раствора полисиликатов натрия с CaO гидратирующегося вещества, в цементной матрице, непротиворечиво допустить, что это может быть водный алюмосиликат кальция (цеолит). Анализ смоделированных рентгенограмм каркасных силикатов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, на основе кристаллоструктурных данных базы ICSD, показал, что наибольшее соответствие экспериментальным рентгенограммам имеет симуляционная рентгенограмма гейландита Б (Heulandite B) – $\text{Ca}_{0,8}\text{Na}_{0,4}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



а

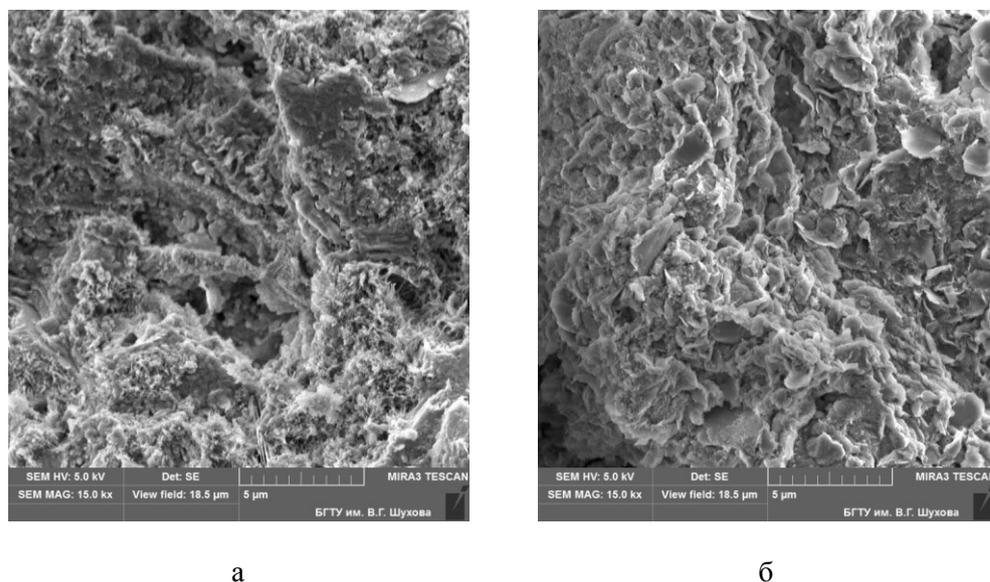


б

Рис.1. Количественный РФА (масс. %) портландцементного камня после твердения в пропарочной камере: а – необработанного, б – обработанного в растворе «опока+NaOH»

Формирование данного минерала подтверждается и результатами растровой электронной микроскопии. В контактной зоне активного гранулированного компонента и цементно-песчаной матрицы отмечается присутствие таблитчатых кристаллов (рис. 2, б), как правило, представленных листоватыми массами с параллельным и лучистым срастанием пластинок. Отсутствие этих структур в материалах без гранул (рис. 2, а) свидетельствует об их происхождении из внутреннего содержимого ядра гранул. Рассматриваемые новообразования предположительно можно отнести к новообразованиям, обладающим гидрофобизирующим действием. Покрытие межпоровых перегородок слоем этих минералов способствует снижению смачиваемости поверхности водой и общему уменьшению водопоглощения всей системы.

Характер новообразований и микроструктурные особенности мелкозернистого бетона без активного компонента не отличаются от традиционных (рис. 2, а). Из новообразований можно отметить псевдокристаллические образования гидросиликатов кальция. В целом новообразования распределены достаточно однородно по объему цементной матрицы, заполняя пространство между зернами заполнителя.



а

б

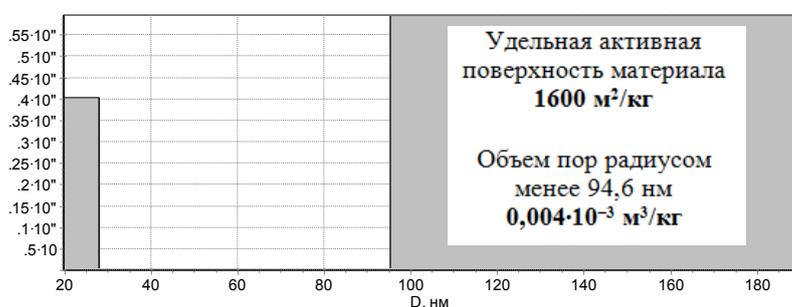
Рис.2. Микроструктура образцов мелкозернистого бетона (Ц:П=1/4, В/Ц=0,4):
а – без активного компонента, б – с активным компонентом на основе опоки

На основании измерения удельной активной поверхности и распределения пор по методу низкотемпературной адсорбции газов (метод БЭТ) образцов мелкозернистого бетона с активным компонентом и без него, можно отметить, что удельная активная поверхность одинакова, но при этом у образцов без активного компонента объем пор радиусом менее 94,6 нм незначительно больше, что может быть косвенным свидетельством заполнения пор продуктами реакции ядра активного компонента с продуктами гидратации цемента. Также на диаграмме (рис 3, б) можно отметить бóльшую равномерность распределение пор разного диаметра.

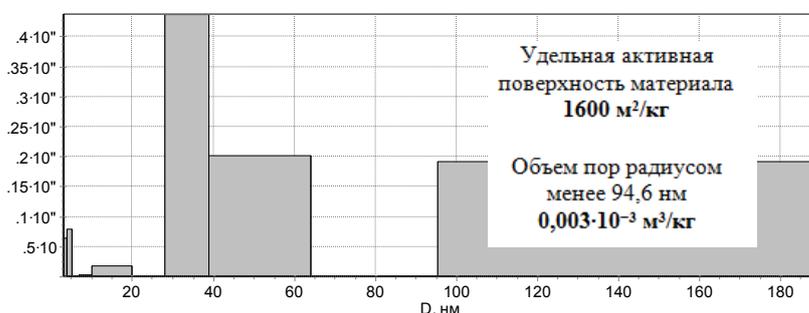
Выводы

Проведенные исследования позволили установить влияние активного гранулированного заполнителя на цементно-песчаную матрицу после термической обработки бетонного изделия: фазовый состав и распределение нанопор. На основе результатов РФА И РЭМ образцов мелкозернистого бетона с активным гранулированным компонентом установлено формирование водного алюмосиликата кальция – цеолита, покрывающего поверхность пор и пустот цементно-песчаной матрицы, и способного в последующем снизить водопроницаемость и повысить ее прочность. Анализ распределения нанопор показывает снижение их количества при введении в состав бетонной матрицы активного гранулированного заполнителя, что может выступать подтверждением ее объемного модифицирования, в частности, заполнения пор и пустот раствором полисиликатов натрия.

В качестве перспектив исследования выступают: исследование фазового состава новообразований в различные сроки твердения, в том числе, отдаленные, вариации концентрации раствора полисиликатов для установления влияния его состава на фазовый состав цементного камня.



а



б

Рис.3. Распределение нанопор относительно их общего объема в образцах мелкозернистого бетона (Ц:П=1/4, В/Ц=0,4): а – без активного компонента, б – с активным компонентом на основе опоки

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.г.-м.н., доценту, профессору БГТУ им. В.Г. Шухова И.В. Жерновскому за помощь в проведении количественного рентгенофазового анализа. Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, в рамках реализации Стипендии Президента РФ, с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Литература

1. Логанина В.И., Жерновский И.В., Садовникова М.А., Жегера К.В. Добавка на основе синтезированных алюмосиликатов для цементных систем // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 5. № 6 (65). С. 8-11.
2. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Чудакова О.А. Модифицирование мелкозернистого бетона микро- и наноразмерными частицами шунгита и диоксида титана // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. № 2. С. 66-70.
3. Логанина В.И., Рыжов А.Д., Жерновский И.В. Структура и свойства синтезированной добавки на основе аморфных алюмосиликатов для сухих строительных смесей // Региональная архитектура и строительство. 2014. № 3. С. 25-28.
4. Иващенко Ю.Г., Евстигнеев С.А., Страхов А.В., Тимохин Д.К. Механоактивированные модифицирующие добавки для строительных композитов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. № 3. С. 47-52.
5. Лебедев М.С., Жерновский И.В., Фомина Е.В., Фомин А.Е. Особенности использования глинистых пород при производстве строительных материалов // Строительные материалы. 2015. № 9. С. 67.
6. Жерновский И.В. Некоторые аспекты технологической минералогии строительных материалов // В сборнике: Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений Сборник статей IX Российского семинара по технологической минералогии. Российское минералогическое общество; Комиссия по технологической минералогии; Карельский научный центр РАН, Институт геологии; Под редакцией В. В. Щипцова., Рецензент Бушмин С. А. 2015. С. 154-159.
7. Строкова В.В., Огурцова Ю.Н., Боцман Л.Н. Эпикристаллизационное модифицирование строительных композитов различного функционального назначения с использованием гранулированного наноструктурирующего заполнителя // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2016. Т. 8. № 5. С. 42-59.
8. Строкова В.В., Жерновский И.В., Максаков А.В., Огурцова Ю.Н., Соловьева Л.Н. Последовательность процессов формирования цементно-песчаной матрицы бетона при использовании гранулированного наноструктурирующего заполнителя // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. С. 110.

Сведения об авторах

Огурцова Юлия Николаевна,

канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ogurtsova.y@yandex.ru

Строкова Валерия Валерьевна,

д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой МиТМ, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, vvstrokova@gmail.com

УДК 544.773.3

К. В. Паламарчук, Д. А. Быданов, М. Ю. Королёва, Е. В. Юртов

ЭМУЛЬСИИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ СМЕСЬЮ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И SPAN 20

Аннотация

В работе исследованы стабилизированные эмульсии типа «масло-в-воде» и «вода-в-масле». Изучено влияние величины pH дисперсионной среды на диапазоны формирования эмульсий, выявлена область инверсии фаз, оценена устойчивость данных эмульсий к седиментации.

Ключевые слова:

стабилизация эмульсий, диоксид кремния, поверхностно активные вещества.

K. V. Palamarchuk, D. A. Bydanov, M. Yu. Korolyova, E. V. Yurtov

EMULSIONS STABILIZED BY MIXTURE OF NANOPARTICLES OF SILICON DIOXIDE AND SPAN 20

Abstract

Stabilized emulsions of the oil-in-water and water-in-oil type have been studied. The effect of the dispersion medium pH on the formation ranges of emulsions was studied, the region of phase inversion was identified, the stability of these emulsions for sedimentation was estimated.

Keywords:

stabilization of emulsions, silicon dioxide, surfactants.

Получение стабильных эмульсий важно для современной медицины [1], так как эмульсии являются одной из наиболее перспективных лекарственных форм, особенно для детской фармацевтики. Они корректируют вкус и запах лекарственного препарата, более удобны в применении, поскольку лекарственное вещество уже растворено в дисперсной фазе, поэтому биодоступность препарата повышается. Главным недостатком данной лекарственной формы является присутствие в её составе ПАВ. Использование в качестве стабилизатора эмульсий наночастиц диоксида кремния позволит снизить количество вводимых добавок ПАВ или вовсе отказаться от них [2, 3]. Однако при стабилизации эмульсий гидрофильными наночастицами присутствие липофильных ПАВ в незначительных количествах может приводить к протеканию в системе инверсии фаз и предпочтительному образованию обратных эмульсий [4]. Такое влияние объясняется изменением смачиваемости наночастиц водной и масляной фазами в результате адсорбции молекул ПАВ на их поверхности. Преимуществом таких систем является возможность инкапсулирования в них как гидрофильных, так и гидрофобных лекарственных веществ.

В данной работе были исследованы эмульсии типа «масло-в-воде» (М/В) и «вода-в-масле» (В/М), стабилизированные наночастицами диоксида кремния Ludox CL и поверхностно-активным веществом (ПАВ) Span 20. Изучено влияние величины pH дисперсионной среды на диапазоны формирования прямых и обратных эмульсий, выявлена область инверсии фаз, оценена устойчивость данных эмульсий к седиментации.

В ходе работы были использованы следующие реактивы: углеводородное масло (Britol 20, USP), Ludox CL (30 мас.% суспензия положительно заряженных наночастиц SiO₂ в воде, Aldrich), Span 20 (Sigma), бидистиллированная вода.

Эмульсии получали, смешивая водную и масляную фазы диспергатором в течение 2 мин. Скорость перемешивания составляла 12 000 об/мин. В качестве водной фазы были использованы 3 мас.% дисперсии наночастиц SiO₂ в воде. pH водной фазы регулировали введением 0,5 М растворов HCl или NaOH. Масляная фаза состояла из углеводородного масла и неионогенного ПАВ Span 20, концентрация которого была равна 0,15 моль/л. Начальная объемная доля масляной фазы во всех эмульсиях была равна 0,5.

Использование в качестве стабилизатора эмульсий липофильного ПАВ Span 20 приводило к образованию обратных эмульсий во всем исследованном диапазоне pH (Таблица 1). В процессе хранения эмульсий происходило отслаивание части дисперсионной среды, прекращавшееся через 4 суток после их получения. Изменение pH водной фазы также не оказывало существенного влияния на устойчивость эмульсий к седиментации, доля дисперсной фазы во всех образцах увеличивалась до 0,77 в результате протекания седиментации капель дисперсной фазы.

Таблица 1. Типы эмульсий, стабилизируемых Span 20 и смесью Span 20 / Ludox CL, в зависимости от pH дисперсионной среды

Span 20		Span 20 и Ludox CL	
pH дисперсионной среды	Тип эмульсии	pH дисперсионной среды	Тип эмульсии
pH 2	В/М	pH 2	В/М
pH 4	В/М	pH 4	В/М
pH 5	В/М	pH 5	М/В
pH 6	В/М	pH 6	М/В
pH 8	В/М	pH 8	М/В

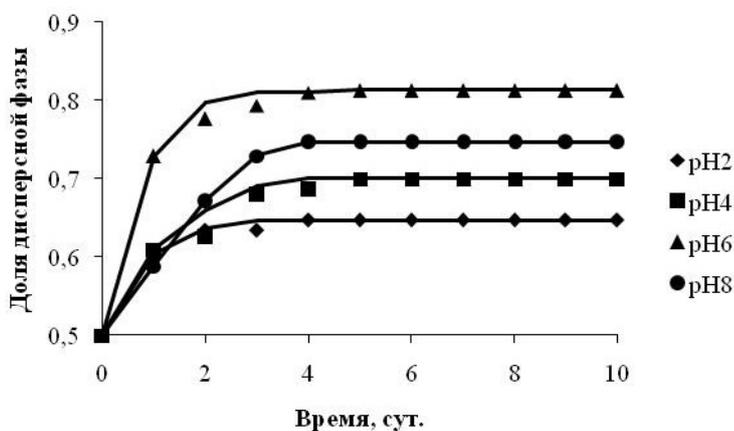


Рис. 1 Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях, стабилизированных смесью Span 20 / Ludox CL со временем

Применение в качестве стабилизатора эмульсий смеси Span 20 / Ludox CL приводило к образованию как прямых, так и обратных эмульсий, в зависимости

от рН водной фазы (Таблица 1). Согласно рис. 1, наиболее устойчивыми к седиментации являлись обратные эмульсии с рН водной фазы, равными 2 и 4. Дисперсионная среда в таких эмульсиях прекращала отслаиваться через 2-3 сут после получения, а доля дисперсной фазы увеличивалась до 0,64 и 0,70, соответственно. Увеличение рН водной фазы выше 4 приводило к инверсии фаз, предпочтительным становилось образование прямых эмульсий. Эмульсии с рН, равным 5, были неустойчивы к коалесценции и расслаивались на составляющие фазы в течение суток. Дальнейшее увеличение рН водной фазы сопровождалось ростом седиментационной устойчивости эмульсий. Отделение водной фазы в эмульсиях с рН 6 и 8 прекращалось через 3-4 дня после получения, а объемная доля дисперсной фазы увеличивалась до 0,80 и 0,74.

Протекание инверсии фаз в эмульсиях можно объяснить адсорбцией Span 20 на поверхности наночастиц или их агрегатов. Дисперсии Ludox CL при значениях рН водной фазы от 2 до 4 были устойчивыми к агрегации. Поэтому в эмульсиях с такими значениями рН дисперсионной среды стабилизация осуществлялась молекулами Span 20. При более высоких значениях рН наночастицы Ludox CL были нестабильны к агрегации и образовавшиеся агрегаты адсорбировались на межфазной поверхности, приводя к образованию прямых эмульсий.

Литература

1. Королева М.Ю., Наговицына Т.Ю., Быданов Д.А., Юртов Е.В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38. №4. С. 119-125.
2. Быданов Д.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Стабилизация эмульсий «масло-в-воде» гетероагрегатами наночастиц SiO₂ // Сб. научных трудов научно-практической конференции "Современные проблемы химической технологии биологически активных веществ", Москва. 2016. Вып. 188. С. 154-155.
3. Быданов Д.А., Паламарчук К. В., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Получение прямых эмульсий, стабилизированных смесью положительно и отрицательно заряженных наночастиц SiO₂ в кислой среде // Успехи в химии и технологии. 2016. Т. 30. № 12. С. 9-11.
4. Hu B., Zhao C., Jin X., Wang H., Xiong J., Tan J. Antagonistic Effect in Pickering Emulsion Stabilized by Mixtures of Hydroxyapatite Nanoparticles and Sodium Oleate // Colloids Surf., A. 2015. Vol. 484. P. 278–287.

Сведения об авторах

Паламарчук Константин Витальевич,

магистрант 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
Эл. почта: kvp1239@mail.ru

Быданов Дмитрий Александрович

аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
Эл. почта:

Королёва Марина Юрьевна,

д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
m.yu.kor@gmail.com

Юртов Евгений Васильевич,

член-корр. РАН, д.х.н., профессор заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.
Эл. почта: rector@muctr.ru

УДК 546.65:622.364.1:543:51

И. В. Петров, И. Р. Елизарова

ИССЛЕДОВАНИЕ РЗЭ-СОСТАВА ОБРАЗЦОВ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННО ПЛАЗМОЙ

Аннотация

Рассчитаны пределы обнаружения РЗЭ и метрологические параметры масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) апатитового концентрата (АК) и продуктов его переработки. Показана хорошая прецизионность результатов анализа МС-ИСП, АЭС-ИСП и рентгенофлуоресцентного метода апатитового концентрата и мономинеральной фракции апатита. Получены данные для подготовки к аттестации стандартного образца предприятия апатитового концентрата АК 3217.

Ключевые слова:

масс-спектрометрический метод анализа, апатитовый концентрат, государственный стандартный образец, фосфогипс, экстракционная фосфорная кислота, стандартный образец предприятия.

I. P. Petrov, E. I. Elizarova

RESEARCH OF REE COMPOSITION OF SAMPLES OF APATITE CONCENTRATE AND PRODUCTS OF ITS TECHNOLOGICAL PROCESSING BY MASS-SPECTROMETRY METHOD WITH INDUCTIVE RELATED PLASMA

Abstract

Limits of detection of RZE and metrological parameters of the mass and spectrometer analysis with inductively connected plasma (MS-ISP) of the apatite concentrate (AC) and products of his processing are calculated. The good pretszionnost of results of the analysis of MS-ISP, AES-ISP and a X-ray fluorescent method of an apatite concentrate and monomineral fraction of apatite is shown. Data for preparation for certification of a standard sample of the enterprise of an apatite concentrate of joint stock company 3217 are obtained.

Keywords:

mass spectrometric method of analysis, apatite concentrate, state standard sample, phosphogypsum, extraction phosphoric acid, standard sample of the enterprise

Редкоземельные металлы (РЗМ) и сплавы на их основе используются в оптике, атомной и нефтяной промышленности например: при производстве генераторов и электроприводов используются неодим, празеодим, диспрозий и тербий. Редкие элементы чрезвычайно важны в металлургических процессах, поскольку позволяют повышать качество сплавов никеля, стали, алюминия, титана. При использовании низколегированных сталей, содержащих 0,03-0,07% ниобия и 0,01-0,1% ванадия, можно на 30-40% снизить вес конструкций при строительстве мостов, многоэтажных зданий, газо- и нефтепроводов, геологоразведочного бурового оборудования и увеличить срок их службы в 2-3 раза. Для выпуска электроприводов оперения стабилизаторов баллистических ракет, систем контроля гравитации в стабилизаторах «умных» бомб используются самарий и неодим. Около 70% российских редкоземельных ресурсов связаны с Хибинским (60,2%) и Ловозёрским массивами Мурманской области. Вторичным редкоземельным ресурсом могут быть запасы фосфогипса, содержащегося в отвалах переработки апатитового концентрата. Разработанные в ИХТРЭМС КНЦ РАН технологии позволяют получать карбонатный РЗЭ-концентрат при переработке фосфогипса. Активно идут исследования по развитию комплексной переработки апатитового сырья с использованием азотной кислоты низкой концентрации. Получение РЗЭ концентратов в виде различных соединений, выделение суммы РЗЭ и дальнейшее разделение её на группы элементов связано с разработкой новейших технологий комплексной переработки минерального сырья.

По дигидратной технологии на заводах России сегодня перерабатывается около 2 млн. т. хибинского апатитового концентрата. Эта технология реализована на предприятиях Белоруссии, Украины, Польши, использующих апатитовый концентрат, и в ЮАР, где перерабатывают апатитовый концентрат месторождения Palaborwa [1]. Концентрация РЗМ в фосфогипсе – продукте переработки апатитового сырья, достаточно велика, что позволяет рассматривать его как перспективный источник получения концентрата РЗМ [1 а]. В Польше для выщелачивания используют H_2SO_4 с концентрацией 2,4 – 45 мас.%, а в Белоруссии – до 25 мас. %. При этом получают растворы с содержанием РЗМ 0,5 – 0,6 г · дм⁻³. Для выщелачивания РЗМ из фосфодигидрата (ФДГ) в ИХТРЭМС КНЦ РАН применяют серную кислоту с концентрацией 0,5 – 4,0 мас % [2]. В лаборатории химии и технологии редкоземельного сырья ИХТРЭМС КНЦ РАН проводятся исследования, касающиеся не только вопросов технологии переработки фосфодигидрата с целью получения РЗМ-концентрата, но и рассматриваются фундаментальные научные проблемы моделирования процесса выщелачивания РЗМ и влияния на него кристаллохимических особенностей фосфогипса. Для проведения этих исследований требовался высокоточный анализ РЗМ. Содержание РЗМ определяли методом МС-ИСП в лаборатории оптических и химических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН, в отдельных экспериментах содержание суммы оксидов РЗЭ определяли гравиметрическим методом в лаборатории химии и технологии редкоземельного сырья ИХТРЭМС КНЦ РАН. Расхождение результатов анализа не превышало 9 %.

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), получаемая при переработке хибинского апатитового концентрата сернокислотным дегидратным методом, содержит 36 – 38 % H_3PO_4 и 0,1 – 0,2 мас. % (в пересчете на оксиды) суммы РЗМ, обогащенной по сравнению с суммой РЗМ апатитового концентрата иттрием и лантаноидами средней и иттриевых групп [1,2]. Содержание примесей в ЭФК разных предприятий обычно находится в интервале ($г \cdot дм^{-3}$): $CaO - 3.7 \div 10.0$, $Fe_2O_3 - 2.5 \div 5.0$, $Al_2O_3 - 1.2 \div 6.2$, $SO_3 - 15 \div 30$, $F - 17.5 \div 221$, $SiO_2 - 10 \div 15$ [3]. Колебания содержания примесей связаны с непостоянством минерального состава апатитового концентрата и особенностями технологии на различных предприятиях. Поиск метода извлечения РЗМ из ЭФК, получаемой сернокислотным дегидратным процессом из хибинского апатитового концентрата и анализ проб разрабатываемой технологии проводился и ранее [4,5].

Поскольку ЭФК содержит значительное количество фтора и его соединений, то анализ такого объекта, прежде всего, сопряжен со сложностью подбора условий его проведения, так как к фтору неиндифферентны многие приборные узлы. Масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e в этом отношении выгодно отличается наличием устойчивой к фторид-иону распылительной камерой Скотта в системе ввода пробы, выполненной из инертного материала – ритона. Сложность анализа была вызвана существенным снижением концентрации аналитов в растворах из-за необходимости проведения значительных разбавлений проб, таких, чтобы концентрация фосфора, вводимого в измерительную систему масс-спектрометра не превышала безопасный уровень $0,1 г \cdot дм^{-3}$.

Для получения достоверных сведений по содержанию РЗЭ (от долей ppm до процентов) в пробах редкоземельного сырья и продуктах технологического передела необходимо совершенствование и использование масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), который позволяет при полном переведении пробы в раствор определять концентрацию всех РЗЭ в один акт анализа из одной навески (50 – 100 мг). Существующие ГСО апатитового концентрата имеют не полный перечень аттестованных РЗЭ, Предприятия, выпускающие и продающие эти ГСО, более его не производят, в связи с чем лабораторные запасы таких ГСО практически закончились, поэтому особенно актуальна разработка стандартного образца апатитового концентрата, без которого невозможно подтверждение метрологических параметров любого анализа.

Анализ апатитовых концентратов и продуктов его переработки проводили в лаборатории химических и оптических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН на приборе ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США) масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

Целью работы являлось определение метрологических параметров МС-ИСП анализа апатитового сырья и продуктов его переработки и получение данных по РЗЭ-составу образца апатитового концентрата АК 3217.

Согласно ИЮПАК предел обнаружения (ПО) – это минимально обнаруживаемая концентрация, которой соответствует интенсивность аналитического сигнала, в три раза превышающая стандартное отклонение фонового сигнала (σ_{ϕ}).

$$ПО = 3\sigma_{\phi} / S \quad (1)$$

где: S – чувствительность, т.е. угол наклона калибровочного графика.

Приведенное отношение часто используют в следующем виде:

$$ПО = 3\sigma_{\phi} C / I_c \quad (2)$$

где: C – концентрация стандарта, по которому проводилась калибровка;
 I_c – интенсивность сигнала стандарта.

Заявляемые изготовителем аналитической техники ПО могут быть получены в идеализированных условиях – чистых комнатах с применением специально подготовленных реактивов и т.д. На практике такие пределы могут быть труднодостижимы. По мере эксплуатации прибора ПО может расти, вследствие загрязнения прибора, поэтому ПО, определенные в условиях рутинной эксплуатации, могут отличаться от данных, полученных производителями масс-спектрометров. В условиях обычной лабораторной практики без специальной подготовки масс-спектрометра по (1) были рассчитаны пределы обнаружения для РЗЭ, они представлены в табл. 1.

Таблица 1. Пределы обнаружения РЗЭ, рассчитанные с использованием раствора 2 % мас. HNO_3 .

РЗЭ	ПО, (нг · дм ⁻³)
La	1,48
Ce	2,50
Pr	1,05
Nd	5,47
Sm	8,81
Eu	1,48
Gd	4,47
Tb	1,10
Dy	1,49
Ho	0,92
Er	2,52
Tm	1,28
Yb	6,52
Lu	1,80
Y	1,23

МС-ИСП анализ проводили в соответствии с требованиями методики определения содержания редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), натрия, алюминия, калия, кальция, титана, железа, тория и урана в апатитовом минеральном сырье и фосфогипсе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ФР.1.31.2016.25424).

Полученные пределы обнаружения РЗЭ в геологических пробах существенно ниже пределов обнаружения в работе [6], где изучались сульфидные минералы с ультрамалым (доли ppm) содержанием РЗЭ.

При каждом единичном акте анализа статистически обрабатывалось 27 результатов регистрации аналитического сигнала каждого аналита.

Анализ стандартных образцов состава апатитового концентрата 2462-82, 2462-83, апатита 8R и апатитового концентрата ОАО «Апатит»

Вскрытие образцов проводили следующим образом:

1. Навеску образца 0,05 - 0,10 г помещали в стеклоглеродный тигель марки СУ-2000 и приливали 10-15 мл перегнанной фторводородной кислоты.

2. Образец с кислотой нагревали (температура раствора $\approx 80 - 90$ °С) и выпаривали до белых влажных солей. Повторно добавляли фтороводородную кислоту и повторяли процедуру еще два раза.

3. К влажным солям добавляли перегнанную HNO_3 и нагревали до полного растворения проб.

4. Раствор снимали с плиты и оставляли остывать до комнатной температуры.

5. Раствор переводили в пробирку объемом 50 мл 2% раствором перегнанной HNO_3 .

6. Добавляли 5 капель 33 мас. % пероксида водорода.

7. 2% раствором перегнанной HNO_3 доводили объем раствора пробы до 50 мл.

8. Растворы проб перед подачей в систему ввода образца спектрометров разбавляли в соотношении от 1:15 до 1: 50.

Длительность хранения вскрытых проб не превышала 1 месяц, а разбавленных проб для анализа – 1 сутки.

Правильность анализа (91,5 – 99,0 %) оценивали как степень близости полученных результатов к опорному значению (аттестованному значению концентрации РЗЭ в ГСО). Воспроизводимость результатов определяли как близость результатов измерений одной и той же величины, проведенных по одной и той же методике на одних и тех же пробах в разные дни анализа. В табл. 2 приведены данные полученные в результате многократных (более 20 проб) исследований. Видно, что при анализе надежно воспроизводятся аттестованные значения концентрации РЗЭ в стандартных образцах состава.

Таблица 2. Оценка правильности и воспроизводимости результатов МС-ИСП анализа проб АК

Оксиды РЗЭ	Массовая доля, %			
	Апатитовый концентрат 2462-82		Апатитовый концентрат 2463-82	
	Аттестовано	Получено	Аттестовано	Получено
$\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$	0,88±0,04	0,90±0,02	0,37±0,02	0,39±0,02
La_2O_3	0,24±0,03	0,24±0,02	0,101±0,009	0,107±0,001
CeO_2	0,34±0,03	0,37±0,04	0,16±0,01	0,16±0,001
Pr_2O_3	0,040±0,006	0,040±0,005	0,018±0,005	0,018±0,0002
Nd_2O_3	0,14±0,01	0,14±0,01	0,060±0,006	0,064±0,001
Sm_2O_3	0,021±0,004	0,021±0,002	0,0085±0,0008	0,0085±0,0002
Eu_2O_3	0,0058±0,0011	0,0059±0,0010	0,0026±0,0005	0,0026±0,0001
Gd_2O_3	0,022±0,006	0,022±0,005	-	0,0094±0,0003
Tb_2O_3	0,0018±0,0006	0,0017±0,0003	-	0,00094±0,00003
Dy_2O_3	0,0078±0,0017	0,0075±0,0001	0,0040±0,0011	0,0042±0,0001
Ho_2O_3	-	0,0013±0,0004	-	0,00061±0,00002
Er_2O_3	-	0,0030±0,0001	-	0,0014±0,0001
Tm_2O_3	-	0,00027±0,00001	-	0,00013±0,00001
Yb_2O_3	0,0014±0,0004	0,0014±0,0003	0,00073±0,00014	0,00072±0,00002
Lu_2O_3	-	0,00014±0,00001	-	0,000090±0,000002
Y_2O_3	0,040±0,005	0,041±0,004	0,021±0,004	0,019±0,001

Получены предварительные данные по РЗЭ-составу апатитового концентрата АК 3217, который исследован для проведения аттестации в качестве стандартного образца предприятия (табл. 3).

Таблица 3. РЗЭ-состав образца АК 3217

Оксиды РЗЭ	Массовая доля, %
La ₂ O ₃	0,26±0,01
CeO ₂	0,37±0,01
Pr ₂ O ₃	0,041±0,001
Nd ₂ O ₃	0,14±0,004
Sm ₂ O ₃	0,020±0,001
Eu ₂ O ₃	0,0052±0,0002
Gd ₂ O ₃	0,021±0,001
Tb ₂ O ₃	0,0020±0,0001
Dy ₂ O ₃	0,0087±0,0004
Ho ₂ O ₃	0,0013±0,0001
Er ₂ O ₃	0,0030±0,0002
Tm ₂ O ₃	0,00026±0,00002
Yb ₂ O ₃	0,0015±0,0001
Lu ₂ O ₃	0,00016±0,00001
Y ₂ O ₃	0,034±0,001
ΣTR ₂ O ₃	0,90±0,02

Далее было проведено сличение результатов анализа образца хибинского апатита 8R с данными департамента минералогии и петрологии Университета Гранады (Испания), которые получены на масс-спектрометре Agilent 7500 и результатами, полученными в лаборатории физических методов анализа ИХТРЭМС (рентгенофлуоресцентный метод). Результаты представлены в табл. 4. Проба 8R была передана ИХТРЭМС КНЦ РАН Геологическим институтом КНЦ РАН (заказчик – Арзамасцев А.А.).

Таблица 4. Состав мономинеральной фракции апатита 8R (Кольский полуостров)

РЗЭ	Массовая доля, %		
	Университет Гранады, Испания ЛА МС-ИСП, Agilent 7500	ИХТРЭМС РФСА SPECTROSCAN МАКС-GV	ИХТРЭМС МС-ИСП ELAN-9000 DRC-e
La	0,21	0,28	0,26
Ce	0,32	0,45	0,41
Pr	0,038		0,046
Nd	0,13	0,11	0,16
Sm	0,019		0,024
Eu	0,0051		0,0064
Gd	0,01532		0,02097
Tb	0,01866		0,00244
Dy	0,0080		0,0107
Ho	0,001472		0,001657
Er	0,00286		0,00325
Tm	0,000318		0,000358
Yb	0,000152		0,000178
Lu	0,00162		0,000198
Y	0,0402		0,0435
ΣTR ₂ O ₃	0,83	0,84	0,998

Сличение результатов выявило хорошую межлабораторную вариацию анализа. Далее был проведен МС-ИСП анализ апатитового концентрата, отобранного из разных партий готовой продукции обогатительных фабрик ОАО «Апатит» АНОФ-2 и АНОФ-3. Результаты анализа приведены в таблице 5.

Таблица 5. Состав проб апатитового концентрата (ОАО Апатит, фабрики АНОФ №2 и № 3)

Оксиды РЗЭ	Массовая доля, %				Относительное стандартное отклонение, %
	38-1	38-2	49-1	49-2	
La ₂ O ₃	0,30	0,32	0,30	0,29	0,8
Ce ₂ O ₃	0,42	0,48	0,45	0,46	1,9
Pr ₂ O ₃	0,046	0,046	0,044	0,044	3,3
Nd ₂ O ₃	0,16	0,13	0,151	0,153	4,2
Sm ₂ O ₃	0,01987	0,02009	0,0212	0,0215	2,2
Eu ₂ O ₃	0,00577	0,00589	0,00603	0,00600	0,8
Gd ₂ O ₃	0,02260	0,02205	0,02662	0,02740	4,8
Tb ₂ O ₃	0,00243	0,00254	0,02274	0,02168	0,6
Dy ₂ O ₃	0,00968	0,01041	0,01050	0,01027	2,7
Ho ₂ O ₃	0,00145	0,00156	0,001461	0,001428	1,2
Er ₂ O ₃	0,00310	0,00332	0,003380	0,003428	1,9
Tm ₂ O ₃	0,00031	0,00037	0,000312	0,000316	4,2
Yb ₂ O ₃	0,00142	0,00156	0,001425	0,001498	1,2
Lu ₂ O ₃	0,000165	0,000162	0,000160	0,000159	2,0
Y ₂ O ₃	0,001415	0,001555	0,004122	0,004205	0,7
ΣTR ₂ O ₃	1,042	1,083	1,043	1,045	1,9

Анализ фосфогипса, экстракционной фосфорной кислоты

В исследованиях использовали экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) с концентрацией 39,8 мас. % и плотностью $\rho = 1,252 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ производства «Метаким», г. Волхов, Ленинградской области. Пробы разбавляли до безопасного уровня концентрации фосфора в растворах, так, чтобы в условиях рутинного анализа не было угрозы эксплуатации керамическим подшипникам скольжения турбомолекулярного насоса.

В качестве холостой пробы и раствора для разбавления использовали 2 % дистиллированную HNO₃. Результаты анализа приведены в табл. 6.

Таблица 6. Содержание РЗЭ в экстракционной фосфорной кислоте и фосфогипсе

Оксиды РЗЭ	ЭФК, среднее значение по разным партиям, мг · дм ⁻³	Фосфогипс, (массовая доля, %)		
		МС-ИСП ELAN 9000 DRC-е		АЭС-ИСП, Shimadzu
		среднее значение по разным партиям		
La ₂ O ₃	183,0 (196,3)	0,148	0,149	0,146
Ce ₂ O ₃	356,5 (384,9)	0,217	0,232	0,235
Pr ₂ O ₃	38,2 (46,3)	0,020	0,026	0,025
Nd ₂ O ₃	172,4 (187,7)	0,065	0,098	0,087
Sm ₂ O ₃	35,0 (32,5)	0,0094	0,012	0,0116
Eu ₂ O ₃	10,9 (10,4)	0,0025	0,0034	
Gd ₂ O ₃	31,7 (38,2)	0,0119	0,0140	0,0126
Tb ₂ O ₃	4,8 (4,45)	0,00093	0,0014	
Dy ₂ O ₃	21,9 (22,3)	0,0036	0,0054	
Ho ₂ O ₃	3,7 (3,75)	0,00051	0,0008	
Er ₂ O ₃	9,6 (9,3)	0,001	0,0018	
Tm ₂ O ₃	1,27 (1,01)	0,00008	0,0002	
Yb ₂ O ₃	5,7 (5,5)	0,00039	0,0008	
Lu ₂ O ₃	0,52 (0,60)	0,00004	0,00007	
Y ₂ O ₃	124,1 (140,03)	0,0124	0,0226	0,0195
ΣTr ₂ O ₃	995,8 (1083,2)	0,493	0,567	

Выводы

Рассчитаны пределы обнаружения РЗЭ и метрологические параметры МС-ИСП анализа мономинеральной фракции апатита, апатитового концентрата и продуктов его переработки: фосфогипса и экстракционной фосфорной кислоты.

Показана хорошая межлабораторная вариация результатов анализа МС-ИСП, АЭС-ИСП и рентгенофлуоресцентного методов.

Получены данные для подготовки к аттестации стандартного образца предприятия апатитового концентрата АК 3217.

Литература

1. Preston J.S., Cole P.M., Graig W.M., Feather F.F. Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide ... Influence of mechanoactivation on rare earths leaching from phosphogypsum. // Hydrometallurgy. 1996. V. 41. P. 1 – 19.
2. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Исследование сернокислотного выщелачивания редкоземельных элементов, фосфора и щелочных металлов из фосфодигидрата. // ЖПХ, 2010. Т. 83. Вып. 6. С. 906 – 912.
3. Локшин Э.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. Влияние серной кислоты и натрия на растворимость лантаноидов в фосфорной кислоте. // ЖПХ. 2008. Т. 81. Т 1. С. 3-9.
4. Локшин Э.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. Исследование растворимости сульфатов иттрия, празеодима, неодима и гадолиния в присутствии натрия и калия в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 8. С. 1237-1242.
5. Локшин Э.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. Влияние серной кислоты и натрия на растворимость лантаноидов в фосфорной кислоте. // ЖПХ. 2008. Т. 81. Т 1. С. 3-9.
6. Chase J. W., Winchester J. W., Coryell C. D. A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. // J. Geophys. Res. 1963. V. 68. № 2. P. 559-566.

Сведения об авторах

Петров Игорь Валерьевич,

студент 3курса, Апатитский филиал ФГБОУ ВО Мурманский государственный технический университет
Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а
Эл. почта: igorpv995@yandex.ru

Елизарова Ирина Рудольфовна,

к.т.н., с.н.с. лаборатории химических и оптических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.
Эл. почта: elizarir@chemy.kolasc.net.ru

УДК 666.3

А. И. Позняк, В. Н. Нечипор

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИРОФИЛЛИТ-КАОЛИНИТОВЫХ ПОРОД В ПРОИЗВОДСТВЕ САНИТАРНОЙ КЕРАМИКИ

Аннотация

Представлены экспериментально-теоретические исследования химического, минерального состава пирофиллит-каолинового сырья Припятского прогиба и результаты возможности его использования для производства санитарных керамических изделий взамен каолина при сохранении высоких показателей физико-химических и декоративно-эстетических характеристик.

Ключевые слова:

пирофиллит, каолинит, санитарная керамика, муллит, механическая прочность, водопоглощение.

A. I. Poznyak, V. S. Nichipor

RESEARCH OF POSSOBILITY OF USING PIROFFILIT-KAOLINITIC MATERIALS IN THE PRODUCING OF SANITARY CERAMICS

Abstract

Experimental-theoretical research of chemical, mineral compositions of piroffilit-kaolinitic materials of Pripyat trough and the results of the possibility of its use for the production of sanitary ceramics in return for kaolin while maintaining high indicators of physico-chemical and decorative-aesthetic characteristics.

Keywords:

pyrophyllite, kaolinite, sanitary ceramics, mullite, mechanical strength, water absorption.

Введение

В настоящее время для керамической промышленности Республики Беларусь актуальным является вовлечение в производство местных сырьевых ресурсов взамен импортируемых. К таким материалам относится пирофиллитсодержащие породы нижнего карбона, распространенные в южной части Беларуси. В странах СНГ пирофиллитовые породы не имеют широкого применения в промышленности, что объясняется несколькими причинами: малым количеством известных на территории СНГ крупных месторождений высококачественного пирофиллитового сырья; недостаточной изученностью его технических и потребительских свойств; традициями отечественной промышленности в использовании известного привозного сырья и не осваивающей местное сырье и возможности новых технологий. Между тем пирофиллит обладает рядом свойств, выводящих его в разряд ценного технологического сырья. В ряду этих свойств в первую очередь можно отметить: химическую инертность по отношению к сильным кислотам и щелочам; высокую термостойкость, диэлектрические свойства, низкое термическое расширение, устойчивый цвет, сохраняющийся при обжиге и т.д. Отмеченные свойства позволяют использовать пирофиллит в керамической и огнеупорной промышленности, в качестве защитных покрытий, наполнителей и т.д.

В результате геологических исследований на юге Беларуси была выделена наиболее перспективная площадь – Лельчицкая, расположенная между реками Уборть и Словечно, отличающаяся от остальных наиболее

гипсометрически высоким залеганием кровли продуктивных отложений. Глубина залегания кровли богутичско-гостовских отложений колеблется в пределах от 56 до 307 м. Продуктивная каолиновая пачка мощностью до 40 м, представлена переслаиванием глин белых, светло-серых, с кремевым или розоватым оттенком, иногда мыльных на ощупь, тонкодисперсных, каолинитового состава, с прослоями алеврита, разнозернистого песка и некрепких песчаников светло-серого, розовато-серого цвета, преимущественно кварцевого состава. Цемент песчаников каолинитовый, тонкоагрегатный. Глинистые прослои разреза содержат пирофиллит в количествах от 5 до 60%. Минералогический состав продуктивных прослоев каолиновой толщи довольно прост. Пирофиллит обычно ассоциирует с кварцем и каолинитом в различных соотношениях, присутствуют гидрослюда (микроскопически практически не отличается от пирофиллита), полевые шпаты, гематит, пирит, окисленный растительный детрит, акцессорные минералы, часто встречаются обломки овручских кварцитов. Каолинит является основным минералом вмещающих пирофиллитовую минерализацию глинистых отложений. Примесь кварца присутствует постоянно, количество его варьирует от 10 до 50%. Кварц обычно алевритовой и псаммитовой размерности, угловатый и полуокатанный, распределен равномерно или группируется в небольшие линзы.

Минералогический состав продуктивных прослоев каолиновой толщи довольно прост. Пирофиллит обычно ассоциирует с кварцем и каолинитом в различных соотношениях, присутствуют гидрослюда (микроскопически практически не отличается от пирофиллита), полевые шпаты, гематит, пирит, окисленный растительный детрит, акцессорные минералы, часто встречаются обломки овручских кварцитов. Каолинит является основным минералом вмещающих пирофиллитовую минерализацию глинистых отложений. Примесь кварца присутствует постоянно, количество его варьирует от 10 до 50%. Кварц обычно алевритовой и псаммитовой размерности, угловатый и полуокатанный, распределен равномерно или группируется в небольшие линзы.

Пирофиллит-каолиновые руды, близкие по генезису и составу, выявленным в Беларуси, разрабатываются на двух месторождениях Камбеварра в Австралии и Лог-Агилос в Аргентине. Литературных данных о технологиях их отработки и обогащения нет. Собственные технологические исследования ранее в Беларуси не проводились. Возможно, определение промышленных перспектив пирофиллит-каолиновых пород юга Беларуси поможет изменить отношение к данному виду сырья.

Высокое содержание пирофиллита и его ассоциация с тонкодисперсными пластичными каолиновыми глинами делают предпосылки для возможности использования пирофиллит-каолиновых пород в качестве керамического и огнеупорного сырья, что требует детального изучения их химико-минерального состава и технологических характеристик, а также прогнозирования сфер применения.

Целью настоящего исследования является поисковое изучение возможности использования пирофиллитовых пород Республики Беларусь в качестве компонента сырьевых композиций санитарных керамических изделий.

Материал и методика исследований

В качестве исходных компонентов при синтезе образцов изделий выбраны глина огнеупорная марки Керамик-Веско, глина огнеупорная Штефан-Шмидт, каолин мокрого обогащения Глуховецкого месторождения, песок кварцевый марки ВС-050-1, пиррофиллит-каолининовая порода и бой изделий. Определение плотности, пористости и водопоглощения опытных образцов проводилось по ГОСТ 2409-95; ТКЛР образцов (α , K^{-1}) – по ГОСТ 10978-83; предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$, МПа) – по ГОСТ 4071.1.

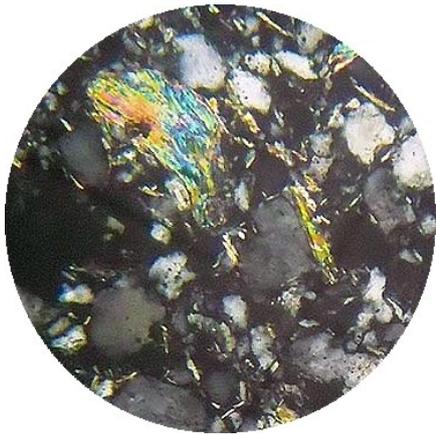
Рентгенофазовый анализ проводился на установке Brucker (ФРГ) с ионизационной регистрацией рассеянных лучей (излучение $CuK\alpha$); детектор – счетчик Гейгера. Определение температурных интервалов тепловых эффектов, происходящих в исследуемых породах, в диапазоне температур 20–1500 °С осуществлялось на приборе DSC 404 F1 Pegasus фирмы Netzsch (Германия) с погрешностью ± 5 °С. Микронзондовый анализ проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований проводилось изучение технологических свойств пиррофиллит-каолининовых пород. Результаты проведенного химического анализа позволили установить, что преимущественно исследуемые пиррофиллит-каолининовые пробы представлены Al_2O_3 26,14–32,26 % и SiO_2 63,11–72,79 %; в небольших количествах присутствуют оксиды TiO_2 1,07–1,92 %; содержание оксидов железа в пересчете на FeO составляет 1,99–2,80 % и K_2O в количестве, не превышающем 0,76 %.

Рентгеноструктурным анализом фиксируются рефлексы 9,11–9,12 Å; 3,06 Å, что также подтверждает наличие пиррофиллита петрографическими исследованиями. Под микроскопом пиррофиллит в тонкодисперсной глинистой матрице представлен в виде удлиненных листоватых пластинок размером до 0,2 мм в длину, крупночешуйчатых и микрочешуйчатых агрегатов, тонкорассеянных иголок размером до 0,05–0,08 мм, ориентирован в основном беспорядочно, но иногда параллельно наслоению (Рисунок 1).

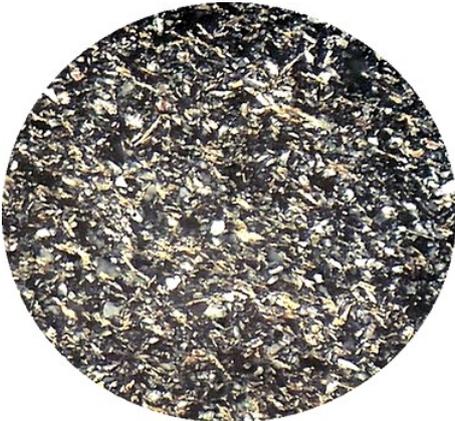
Результаты дифференциально-сканирующей колориметрии (ДСК) показали, что при нагреве пиррофиллит-каолининового сырья на кривой ДСК наблюдается глубокий эндотермический эффект в интервале температур 480,4–683,5 °С, обусловленный удалением воды из кристаллических решеток каолинита (первый эффект с минимумом при 574,7–575,8 °С) и пиррофиллита (второй эффект с минимумом при 678,4–683,5 °С). В отличие от других природных алюмосиликатов в структуре пиррофиллита группировки $[SiO_2]$ и $[Al(O,OH)_6]$ жестко связаны друг с другом, что и обуславливает такой широкий интервал дегидратации. Продуктами полной дегидратации каолинита и пиррофиллита являются метакаолинит и метапиррофиллит. Кристаллизация муллита из каолинита происходит при более низких температурах 949,2–993,7 °С по сравнению с таковой из пиррофиллита. Дальнейшее повышение температуры сопровождается термическими эффектами в интервале 1197,1–1267,2 °С, отвечающими кристаллизации муллита и кремнезема из продуктов разложения пиррофиллита. Согласно литературным данным кремнезем присутствует в форме кристоболита, что характерно практически для всех обожженных алюмосиликатов [1].



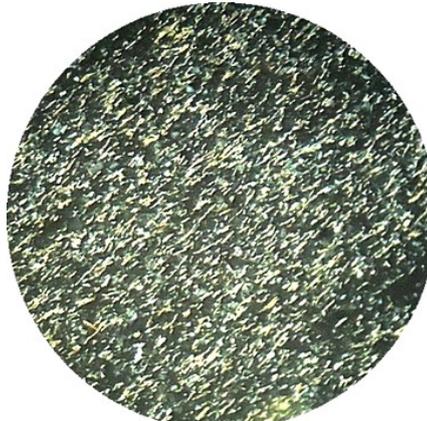
1



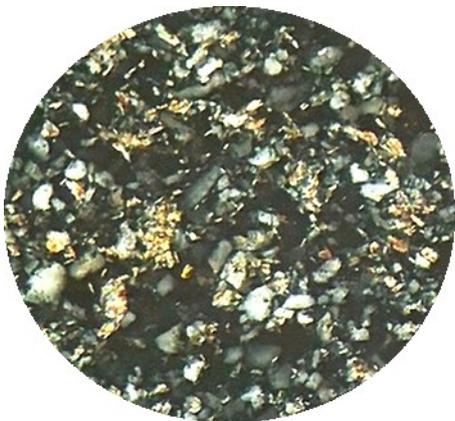
2



3



4



5



6

1 – пластинка пирофиллита (0,25мм) среди обломочных зерен кварца псаммитовой размерности, николи +; 2 – крупночешуйчатые, беспорядочно ориентированные скопления пирофиллита, николи +; 3–4 – микрочешуйчатый и игольчатый пирофиллит в глинисто-алевритовой массе, николи +; 5 – микро-тонкозернистые скопления пирофиллита в глинисто-алевритовой массе, николи +; 6 – обломок кварцита с чешуйками и иголочками пирофиллита, николи +.

Рисунок 1 – Фотографии шлифов пирофиллит-каолинитовых пород

По полученным результатам изучения спекаемости пирофиллит-каолининового сырья можно сделать вывод, что наиболее активно порода спекается в интервале температур 1400–1500 °С. Температура спекания исследуемой пробы находится в интервале температур 1500–1600 °С, что соответствует образованию наибольшего количества жидкой фазы, при более высоких температурах образец вспучивается и деформируется.

Проведенные исследования позволили классифицировать пирофиллит-каолининовые породы в соответствии с требованиями ГОСТ 916-5 как сырье высокотемпературного спекания (температура спекания составляет более 1300 °С) и среднеспекающееся (водопоглощение находится в интервале значений 2–5 %), что делает предпосылки для их использования в качестве компонентов керамических и огнеупорных масс.

С целью изучения возможности применения пирофиллит-каолининового сырья разработаны составы сырьевых композиций. Содержание сырьевых компонентов варьировалось в следующих пределах: каолин от 11 до 19 %; кварцевый песок от 17 до 23%; пирофиллит-каолининовая порода от 12 до 18%. Постоянными компонентами в составах были глина Штефан-Шмидт 12%, полевой шпат 20%, глина Гранитик-Веско 12%, бой изделий 6%.

Значения водопоглощения образцов санитарных керамических изделий, обожженных при температуре 1200°С, составляют 8,8–11,0 %, закономерно возрастая с повышением температуры (1220°С) до 5,8–8,2 %. Показатели открытой пористости образцов находятся в следующих пределах: для изделий, обожженных при 1200°С их значения составляют 18,2–23,7%, при температуре обжига 1220°С значения снижаются до 11,1–17,1%. Значения водопоглощения образцов незначительно возрастают с увеличением содержания пирофиллит-каолининовой породы, введенный взамен каолина. Вышеуказанное, вероятно, связано с присутствием кварца в составе породы. Суммарное содержание кварца снижает спекаемость массы, что приводит к повышению водопоглощения синтезированных образцов. С повышением температуры обжига значения водопоглощения существенно снижаются. Наблюдается некоторое уменьшение показателей механической прочности при сжатии образцов при постепенной замене каолина пирофиллит-каолининовой породой. Вышеуказанное связано как со снижением спекания керамических масс, что повышает пористость образцов, так и с их фазовым составом. Вероятно, при введении пирофиллит-каолининовых пород, не обеспечивается требуемый состав расплава, что приводит к уменьшению количества муллита, который выкристаллизовывается из расплава.

При проведении исследований установлено, что введение пирофиллит-каолининовых пород в составы керамических масс позволяет снизить их температурный коэффициент линейного расширения по сравнению с традиционно используемыми массами на основе каолина, что, вероятно, связано со специфической микрослоистой структурой минерала, релаксирующей термические напряжения.

Фазовый состав опытных образцов идентичен и представлен α -кварцем (α -SiO₂), анортитом (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) и муллитом (3Al₂O₃·2SiO₂). Кроме того, на дифрактограммах отмечается присутствие поля гало, что свидетельствует о достаточно большом содержании стекловидной фазы, что является закономерным при содержании в качестве флюсующих компонентов полевых шпатов при одновременно высокой температуре обжига изделий.

Стекловидная фаза равномерно распределяется по объему материала уменьшая его пористость и прочно связывая кристаллические образования. Наибольшая интенсивность дифракционных максимумов принадлежит α -кварцу. Его присутствие является очевидным, поскольку в составах керамических масс используется кварцевой песок, кроме того, он вносится с породой. Следует отметить, что анортит и муллит способствуют повышению прочностных характеристик синтезированных материалов, что связано с призматическим и игольчатым габитусом кристаллов соответственно.

Микроструктура исследованных образцов гетерофазна и однородна. Черепок образцов достаточно светлый, просматривается наличие железистых включений, которые достаточно равномерно распределены в образце, при этом размер включений небольшой. Отчетливо обнаруживается присутствие зерен кварца, о наличие других кристаллических фаз можно судить по результатам рентгенофазового анализа. Отмечается наличие стекловидной фазы, которая равномерно распределена по всему объему и прочно сцепляет составляющие структуры. Поры на снимках не обнаруживаются, что, вероятно, связано с их относительно небольшим размером.

Выводы

Проведенные экспериментально-теоретические исследования подтверждают выводы о высоком качестве пиррофиллит-каолинитового сырья Припятского прогиба и возможности его использования для производства санитарных керамических изделий в количестве до 16 мас.% взамен каолина при сохранении высоких показателей физико-химических и декоративно-эстетических характеристик. Введение вышеуказанной породы позволит снизить себестоимость готовых изделий за счет уменьшения количества импортного каолина украинских месторождений в составе массы.

Благодарности

Выражается признательность научно-практическому центру «НПЦ по геологии», в частности Яковлевой Н.С. за предоставление проб пород, геологического материала по сырью, а также помощь в интерпретации полученных результатов.

Литература

1. Пиррофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау – перспективы использования / А. Р. Мурзакова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т.16. – №1. – С. 33–35.

Сведения об авторе

Позняк Анна Ивановна,

научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики (ТСиК) БГТУ,
кандидат технических наук,
e-mail: poznyak.a87@gmail.com

Ничипор Вероника Николаевна,

студент кафедры ТСиК БГТУ.

А. С. Полякова, Н. М. Мурашова, Е. В. Юртов

**ВЛИЯНИЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА
ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩЕЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ НА ОСНОВЕ
ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ**

Аннотация

Исследовано влияния ди-2-(этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) на свойства микроэмульсий. Сделано предположение, что при низких концентрациях Д2ЭГФК выступает в качестве соПАВ и стабилизирует капли микроэмульсий. При дальнейшем увеличении концентрации преобладающим становится действие Д2ЭГФК как второго растворителя.

Ключевые слова:

микроэмульсия, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, наноструктурированные системы

A. S. Polyakova, N. M. Murashova, E. V. Yurtov

**THE EFFECT OF BIS-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID ON THE PROPERTIES
OF EXTRACTANT-CONTAINED MICROEMULSION BASED
ON SODIUM BIS-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATE**

Abstract

The influence of bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (B2EHPA) on the properties of microemulsions was studied. It is suggested that at low concentrations B2EHPA acts as a secondary surfactant and stabilizes of microemulsion droplets. With a further increase in the concentration B2EHPA acts as a second solvent.

Keywords:

microemulsion, bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate, nanostructured systems

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и применению наноструктурированных материалов для извлечения и разделения веществ. В частности, для проведения жидкостной экстракции предлагается использовать микроэмульсии типа «вода в масле». Извлечение веществ с помощью микроэмульсий может быть более эффективным, чем классическая жидкостная экстракция, за счет повышения скорости экстракции и увеличения экстрагируемости [1]. Среди способов применения микроэмульсий можно выделить микроэмульсионное выщелачивание – метод извлечения веществ из твёрдофазного сырья путём его обработки экстрагент-содержащей микроэмульсией [2, 3].

Микроэмульсии представляют собой термодинамически устойчивые системы с характерным размером капель в единицы нанометров, состоящие из воды, неполярного растворителя, поверхностно-активного вещества (ПАВ) и часто второго ПАВ, называемого соПАВ. Благодаря присутствию водной и органической фаз, микроэмульсии являются «универсальными растворителями», способными одновременно включать (солюбилизовать) гидрофильные и гидрофобные вещества. Перспективными средами для извлечения металлов являются микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) – соли известного катионообменного экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты

(Д2ЭГФК). Такие микроэмульсии должны содержать в своем составе экстрагент, например, ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту [4, 5].

Целью работы было исследование влияния экстрагента Д2ЭГФК на свойства микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – алифатический углеводородный растворитель – вода. Поскольку система Д2ЭГФNa – декан – вода хорошо изучена [6], в качестве растворителя был выбран декан.

Было изучено влияние ди-2-(этилгексил)фосфорной кислоты на область существования микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Наиболее широкая область существования по воде наблюдается для микроэмульсий, содержащих 1,6 моль/л Д2ЭГФNa в составе органической фазы. Добавление в систему небольшого количества экстрагента Д2ЭГФК (до 0,1 моль/л в составе органической фазы) расширяет область существования микроэмульсии по воде, в то время как дальнейшее увеличение концентрации Д2ЭГФК от 0,1 до 0,4 моль/л приводит к сужению области существования микроэмульсии.

Для определения типа микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода была исследована зависимость удельной электропроводности микроэмульсии от мольного соотношения воды и Д2ЭГФNa $W = C_{H_2O}/C_{Д2ЭГФNa}$. Независимо от концентрации Д2ЭГФК наблюдается резкое увеличение электропроводности при повышении параметра W от 4 до 7, что соответствует обратным микроэмульсиям с изолированными каплями. При $W > 10$ рост удельной электропроводности замедляется, что соответствует переходу к обратной перколированной микроэмульсии. В таких структурах отдельные капли микроэмульсии на короткое время объединяются в протяженные цепочки, тем самым облегчая перенос зарядов между каплями. Методом пересечения касательных было определено, что значение $W \approx 8$ соответствует порогу объемной перколяции исследуемой микроэмульсии.

Гидродинамический диаметр капель (d) является одной из основных характеристик микроэмульсии, определяющих ее свойства. Методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) были определены гидродинамические диаметры капель микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, содержащих различное количество Д2ЭГФК и воды. Полученные данные представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, в микроэмульсиях, содержащих от 0 до 0,2 моль/л Д2ЭГФК в органической фазе, при повышении W диаметр капель линейно возрастает, причем в области перколированной микроэмульсии угол наклона этих зависимостей выше, чем в области до точки перколяции. Причиной этого может быть образование в перколированной микроэмульсии агрегатов из капель, находящихся в динамическом равновесии с отдельными каплями.

Также необходимо отметить, что ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота проявляет разнонаправленное действие в зависимости от её содержания в системе. Добавление Д2ЭГФК с концентрацией не более 0,05 моль/л в органической фазе снижает угол наклона зависимости $d = f(W)$. Введение Д2ЭГФК с концентрацией более 0,1 моль/л повышает угол наклона зависимости $d = f(W)$. Можно предположить, что при низких концентрациях Д2ЭГФК выступает в качестве соПАВ, локализованного на межфазной границе и участвующего в стабилизации капель микроэмульсии. При дальнейшем увеличении её содержания преобладающим

становится действие Д2ЭГФК как второго растворителя, повышающего растворимость Д2ЭГФНа в органической фазе.

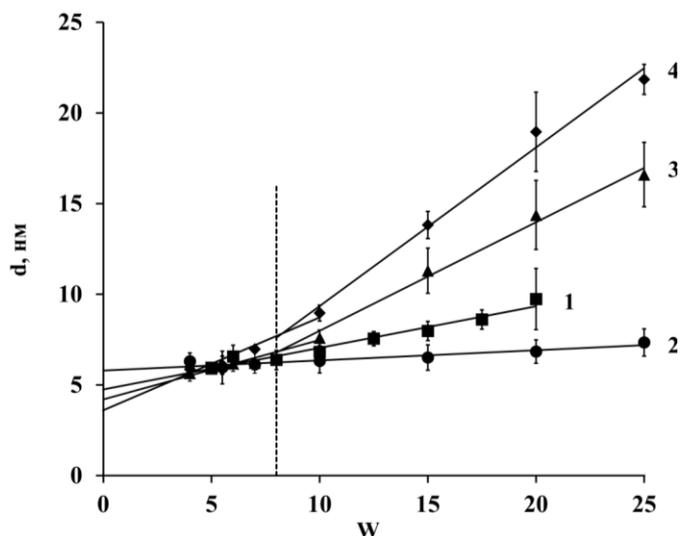


Рисунок 1. Зависимость гидродинамического диаметра капель микроэмульсии от мольного соотношения воды и Д2ЭГФНа в системе Д2ЭГФНа – Д2ЭГФК – декан – вода. $C_{\text{Д2ЭГФНа}} = 1,6$ моль/л (в составе органической фазы); $T = 20^\circ\text{C}$. $C_{\text{Д2ЭГФК}}$ в органической фазе: 1 – 0,00; 2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,20 моль/л.

Таким образом, при разработке составов и прогнозировании свойств экстрагент-содержащих микроэмульсий на основе Д2ЭГФНа необходимо учитывать структурные особенности микроэмульсий и разнонаправленное влияние на эти свойства ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты.

Литература

1. Watarai H. Microemulsions in separation sciences // *Journal of Chromatography A*. – 1997. – v.780. – p.93-102.
2. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов // *Химическая технология*, 2011, Т.12, №7. С.405-410.
3. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Извлечение ионов меди (II) из оксида наноструктурированным реагентом — микроэмульсией ди-(2-этилгексил)фосфата натрия // *Химическая технология*, 2012, Т.13, №1. С.19-25.
4. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // *Journal of Surfactants and Detergents*, 2014. Vol.17. № 6. P. 1249-1258.
5. Li Q., Li T., Wu J. Water solubilization capacity and conductance behaviors of AOT and NaDEHP systems in the presence of additives // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002. Vol.197. P. 101–109.
6. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода // *Коллоид. журн.*, 2004. Т.66, №5. С.702-707.

Сведения об авторах

Полякова Анастасия Сергеевна,

магистрант 2-го года обучения, ведущий инженер кафедры наноматериалов и Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Эл. почта: anast.polya@gmail.com

Мурашова Наталья Михайловна,

доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.х.н. Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Эл. почта: namur@muctr.ru

Юртов Евгений Васильевич,

заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева,

член-корр. РАН, д.х.н., профессор

Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Эл. почта: rector@muctr.ru

УДК 541.11

А. С. Русских, И. В. Асипцова, Т. В. Осинкина

МОДЕЛИРОВАНИЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ AL – TiO₂ – Nb₂O₅

Аннотация

Проведены расчеты по термодинамическому моделированию совместного алюминотермического восстановления титана и ниобия из оксидов с использованием программного пакета HSC-6.1. Определено, что на начальной стадии процесса при температурах ниже 1400°C в металлической фазе появляются интерметаллиды титана и ниобия. Оксидная фаза, преимущественно, состояла из оксидов алюминия, ниобия и титана.

Ключевые слова:

сплавы, титан, ниобий, алюминий, металлотермическое восстановление, моделирование.

A. S. Russkikh, I. V. Asiptsova, T. V. Osinkina

MODELING OF ALUMINOTHERMIC INTERACTION IN THE SYSTEM Al – TiO₂ – Nb₂O₅

Abstract

Thermodynamic modeling of the joint aluminothermic reduction of titanium and niobium from oxides using the software package HSC-6.1 is carried out. It is determined that at the initial stage of the process (at temperatures below 1400°C) titanium and niobium intermetallics appear in the metallic phase. The oxide phase mainly consists of aluminum, niobium and titanium oxides.

Keywords:

alloys, titanium, niobium, aluminum, metallothermal reduction, modeling.

Интерметаллидные сплавы на основе титана, алюминия и ниобия обладают повышенными эксплуатационными характеристиками. Данные сплавы считаются привлекательными для применения в авиационной промышленности, что обусловлено их низкой плотностью, высокой температурой плавления, высокой удельной прочностью и пластичностью [1]. Они могут использоваться в качестве конструкционных материалов для деталей газотурбинных двигателей, как материалы защитного покрытия, характеризующегося высокими механическими и антикоррозионными свойствами, а также как промежуточный полупродукт - лигатура, используемый для последующего получения специальных алюминиевых и титановых сплавов.

Из известных способов получения титан - алюминиевых сплавов [2, 3] применяется метод, когда брикеты из смеси чистых порошков металлов переплавляют в вакууме. Также известны методы металлотермического восстановления титана и, других металлов (например, Zr, Nb, Ta, Mo, Ni) из оксидных соединений, среди которых можно выделить процессы как с использованием только тепла экзотермических реакций [2-4], так и с дополнительным подводом электрической энергии [5, 6]. При получении сплавов с высоким содержанием титана (более 40 % Ti) последний способ может быть перспективен, так как позволяет исключить использование в шихтах необходимых для поддержания теплового режима процесса дорогостоящих и экологически вредных тепловых добавок. Для успешной реализации металлотермического процесса требуются данные о последовательности образования металлических и оксидных соединений и целесообразности использования того или иного восстановителя. Поэтому целью настоящей работы было исследование закономерностей, определяющих формирование металлической и оксидной фаз при алюминотермическом восстановлении титана и ниобия из оксидов в заданных температурных условиях.

Были проведены расчеты по термодинамическому моделированию совместного алюминотермического восстановления титана, ниобия из оксидов с использованием программного пакета HSC-6.1 [7], работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы [8, 9]. При выполнении термодинамических расчетов, в программу HSC-6.1 были интегрированы соответствующие данные для системы Ti - Al - Nb, что позволило провести корректное термодинамическое моделирование систем Al - TiO₂ (Nb₂O₅) для температур 1200 - 1700°C,

Термодинамическое моделирование влияния температуры на взаимодействия в смеси (% масс.) 12.1 TiO₂ - 40.24 Nb₂O₅ - 47.65 Al показало наличие в металлической фазе (рисунок 1) алюминия, ниобия, титана, а также интерметаллидов Al₃Ti, AlTi, Nb₂Al, NbAl₃, Nb₃Al. Ниобий в данной системе может быть восстановлен как до чистого металла, так и до образования его алюминидов. Оксидная фаза согласно термодинамическому анализу, состоит большей частью из оксида Al₂O₃, а также из оксида TiO.

Анализ взаимодействий с изменением расхода восстановителя (рисунки 2 и 3) показывает, что ниобий и титан могут практически полностью перейти в металлическую фазу в виде металлического ниобия или алюминидов Al₃Ti, Nb₂Al, NbAl₃, AlTi. При этом при расходе алюминия менее 30 % образование алюминидов ниобия будет более предпочтительным в сравнении с образованием алюминидов титана. Восстановление ниобия и титана будет происходить через образование оксидов низшей валентности NbO₂, NbO и TiO, соответственно.

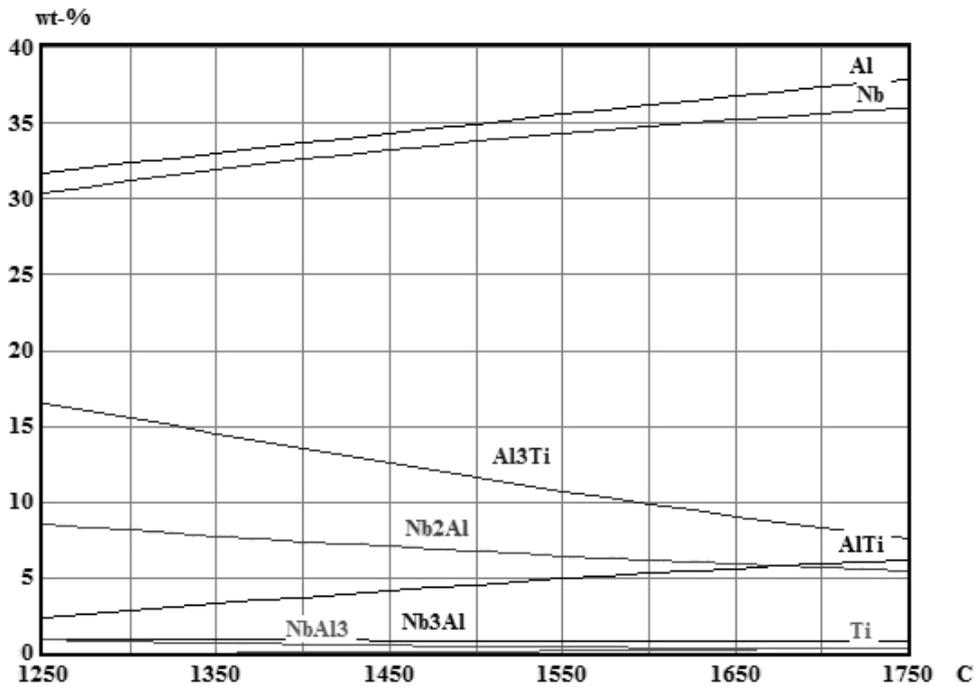


Рисунок 1 – Температурная зависимость равновесного состава металлической фазы при взаимодействии в смеси, % масс.: 12.1TiO₂ – 40.2 Nb₂O₅ – 47.7Al

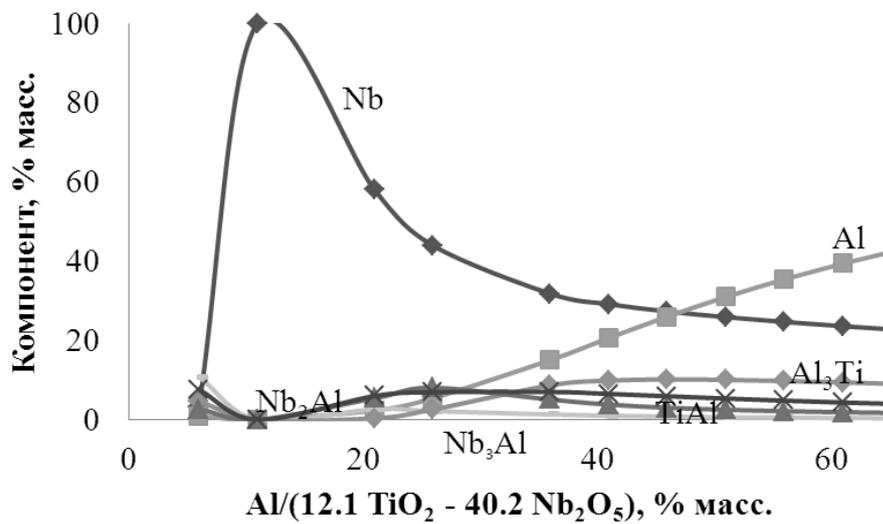


Рисунок 2 – Зависимость равновесного состава металлической фазы от расхода восстановителя при взаимодействии смеси оксидов титана и ниобия с алюминием

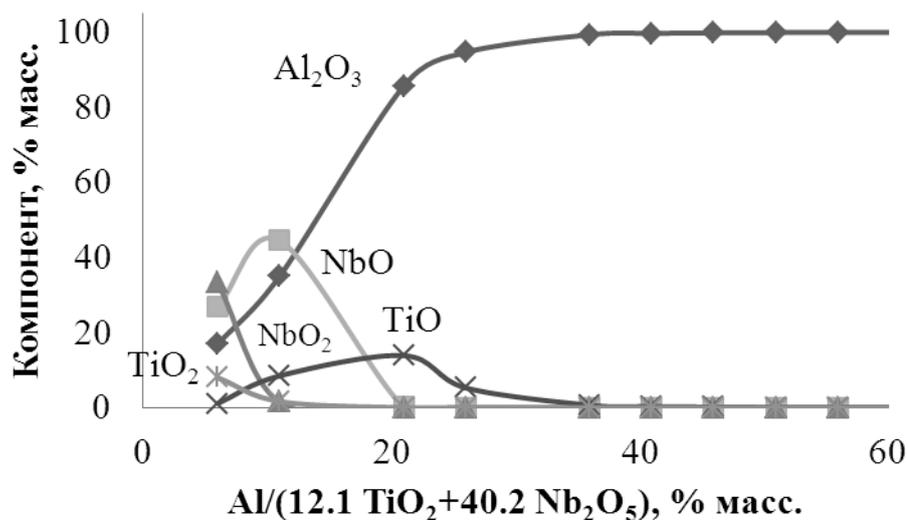


Рисунок 3 – Зависимость равновесного состава оксидной фазы от расхода восстановителя при взаимодействии смеси оксидов титана и ниобия с алюминием

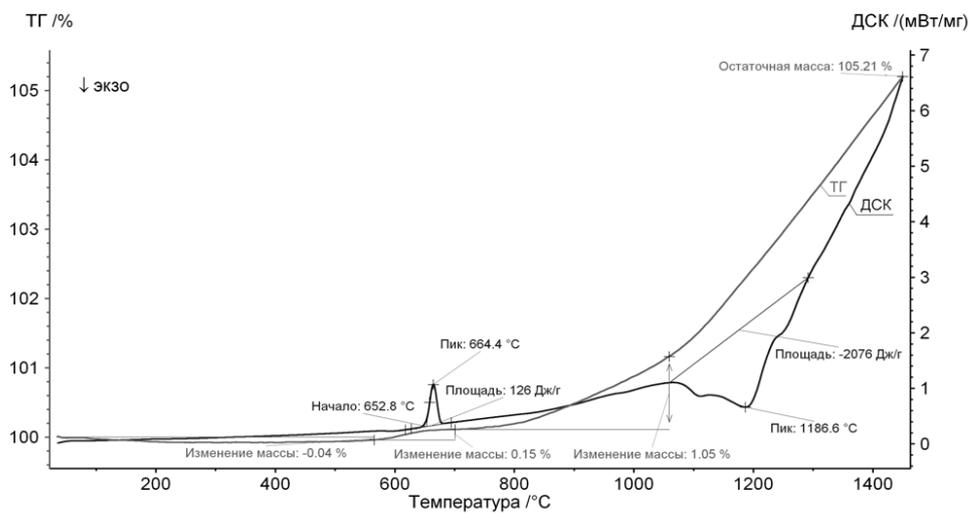


Рисунок 4 – Кривые ТГ и ДСК при нагреве шихты (% масс.) 12.1 TiO₂ – 40.24 Nb₂O₅ – 47.65 Al со скоростью 5°/мин в среде аргона

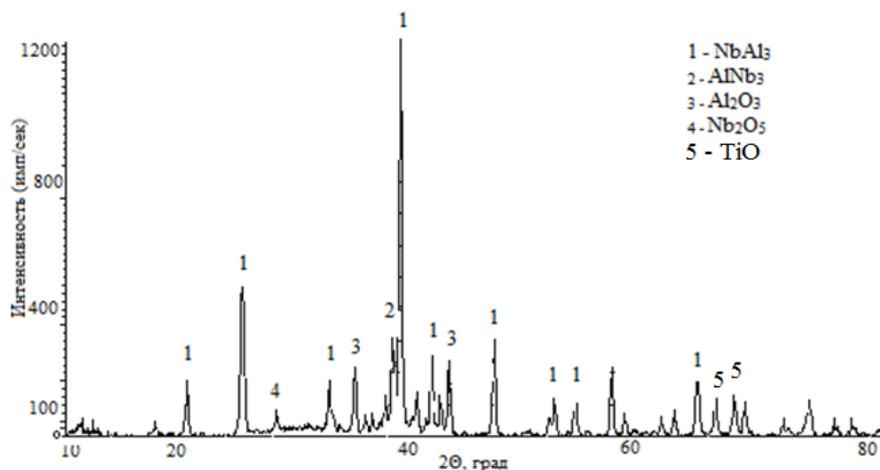


Рисунок 5 – Дифрактограмма продуктов после нагрева смеси (% масс.)
 12.1 TiO₂ – 40.24 Nb₂O₅ – 47.65 Al до 1450⁰C

Для выявления кинетических особенностей протекания процесса в системе Al – TiO₂ (Nb₂O₅) был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) с применением метода совмещенной сканирующей калориметрии, а также проведен рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов. Эксперименты ДТА проводились при использовании термоанализатора STA 449F3 Jupiter (NETZSCH). Корундовые тигли для измерений закрывались крышками, масса каждой навески составляла 50 мг. Эксперимент проводился в токе аргона, с расходом газа 30 мл/мин. Нагрев обеспечивала температурная программа, поддерживающая нагрев от комнатной температуры до 1450⁰C со скоростью 5⁰/мин. Рентгенофазовый анализ продуктов, полученных в результате экспериментов ДТА, выполняли на дифрактометре XRD 7000 (Shimadzu) с автоматическим программным управлением.

Как видно, из рисунков 4 и 5, термодинамические расчеты согласуются с данными дифференциально - термического анализа, где в продуктах эксперимента рентгенофазовый анализ обнаружил интерметаллиды AlNb₃ и Al₃Nb и оксиды алюминия, титана и ниобия.

Таким образом, моделирование процесса совместного алюминотермического восстановления в системе Al-TiO₂(Nb₂O₅) с использованием термодинамических расчетов и методов дифференциально – термического и рентгенофазового анализа позволило определить, что начальная стадия процесса при температурах ниже 1400⁰C будет сопровождаться появлением в металлической фазе интерметаллидов титана и ниобия. Оксидная фаза, преимущественно, состояла из оксидов алюминия, ниобия и титана.

Благодарности

Авторы выражают большую признательность за полезные советы и консультации руководителю работы д.т.н. Красикову С.А., а также к.т.н. Ведмидь Л.Б. и к.т.н. Жидовиновой С.В. за помощь в проведении исследований ДТА и РФА.

Выполненные эксперименты проводились на оборудовании ЦКП «УРАЛ-М» ИМЕТ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015-0085.

Литература

1. Yakov N. Berdovsky. Intermetallics Research Progress. Nova Science Publishers. 2008
2. Напалков, В.И. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов / В.И. Напалков, Б.И. Бондарев, В.И. Тарарышкин, М.В. Чухров. — М.: Metallurgy, 1983. — 160 с.
3. Напалков, В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И. Напалков, С.В. Махов. — М.: МИСИС, 2002. — 376 с.
4. Мурач, Н.Н. Алюминотермия титана / Н.Н. Мурач. — М.: ЦИИИцветмет, 1958. — 51 с.
5. Гасик, М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, И.Л. Лякишев, Б.И. Емлин М.: Metallurgy, 1988. — 784с.
6. Пат. 2485194 РФ, МПК С22С 1/02, С22В 5/04, 34/12 (2006.01). Способ получения титаноалюминиевого сплава из оксидного титансодержащего материала / Красиков С.А., Надольский А.Л., Ситникова О.А. и др.; Ин-т металлургии УрО РАН. - №2012104968/02, 13.02.12; опубли. 20.06.2013, Бюл. № 17.
7. Roine, A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006. — pp. 448.
8. Ватолин Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах/ Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов // - М.: Metallurgy. — 1994. —С. 352.
9. Моисеев Г. К. Термодинамическое моделирование в неорганических системах: Учебное пособие/ Г. К. Моисеев, Г. П. Вяткин // - Челябинск: ЮУрГУ. —1999. — С. 256.

УДК 667.622.1

Г. О. Самбуров, Е. С. Щукина, Ю. Г. Киселев

ТИТАНСОДЕРЖАЩИЙ КОНЦЕНТРАТ ИЗ «СФЕНИТОВЫХ» РУД

Аннотация

Показана возможность получения из сфенитовой руды обогащенного по титану концентрата путем её химической обработки в две стадии. Активным реагентом является раствор серной кислоты 80-100г/л H_2SO_4 . Содержание титана в концентрате равно 32% по TiO_2 . Снижение содержания в нем примесей апатита и нефелина соответствует 80%. Такой концентрат можно считать кондиционным, что и было подтверждено последующей его переработкой по сернокислотному варианту с получением титанового соединения в виде сульфата титанила, который является прекурсором в синтезе различных функциональных титансодержащих материалов.

Ключевые слова:

сфен, сфенитовые линзы, химическая очистка, разложение концентрата, кристаллизация титановых соединений.

TITANIUM-CONTAINING CONCENTRATE FROM "SPHENITE" ORE

Abstract

The possibility of obtaining from the sphenite ore enriched in titanium concentrate by its chemical treatment in two stages was shown. The active reagent is a solution of sulfuric acid 80-100 g/l H₂SO₄. The titanium content in the concentrate is 32% by TiO₂. Decrease in the content of impurities of apatite and nepheline in it corresponds to 80%. Such a concentrate can be considered as a conditioned one, which was confirmed by its subsequent processing according to the sulfuric acid variant, to obtain a titanium compound in the form of titanyl sulfate, which is a precursor in the synthesis of various functional titanium-containing materials.

Keywords:

sphen, «sphenite» lenses, chemical cleaning, decomposition of concentrate, crystallization of titanium compounds.

Хибинские месторождения АНР - уникальное природное явление. Они являются крупнейшими не только в России, но и в мире. Разработку месторождений начали в 1929 году. В настоящее время горно-обогатительные работы ведут АО «Апатит» и АО «СЗФК». Усредненное содержание главных породообразующих минералов – апатита, нефелина, сфена (титанита), эгирина, титаномагнетита приведено в таблице 1.

Таблица 1. Перечень основных минералов, входящих в состав АНР

Наименование минерала	Содержание минерала в руде, %	Формула минерала
Апатит	33.7 – 35.0	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
Нефелин	40.6 - 42.2	Na ₃ K(AlSiO ₄) ₄
Эгирин	8.7 - 9.5	NaFe ⁺³ Si ₂ O ₆
Сфен	2.4 - 2.9	CaTiSiO ₅
Титаномагнетит	1.1 - 1.2	FeO Fe ₂ O ₃ TiO ₂
Полевые шпаты	5.0 - 5.9	NaKAlSi ₃ O ₈
Ильменит	0.1 - 0.2	FeTiO ₃

При современном обогатительном переделе руды фактически извлекают только апатит и менее 10 % нефелина. Остальные минеральные составляющие в дезинтегрированном виде сбрасываются в хвостохранилища. Между тем некоторые из них являются дефицитным сырьем. В частности, при отсутствии в России доступного традиционного титанового сырья сфен может рассматриваться как возможная альтернативная замена. С учетом масштабов добычи руды (~70 млн. т/год) и среднего содержания не меняя отработанной схемы обогащения можно получить до 200 тыс.т/год сфена или (по TiO₂ - 70 тыс./т.) [1]. Выход сфена в схеме комплексного обогащения типичных руд на ОПУ «Пигмент» не превышает 10%.

Содержание сфена в рудной массе колеблется в широких пределах. Нередкими являются участки с аномально высоким содержанием минерала, так называемые «сфенитовые гнезда», в которых содержание сфена изменяется от 30 до более 80 %. Такие аномалии приводят к нарушению режимов флотационного обогащения апатита за счет близости поведения кальцийсодержащих минералов. Поэтому сфениты стараются направить в отвалы. Возможность их попутного извлечения ранее всерьез не рассматривалась из-за отсутствия как схемы их обогащения, так и реальных потребителей сфена.

В данной работе приводятся результаты предварительных исследований и испытаний по обогащению сфенитовых руд и использованию выделенного при этом концентрата для получения соединений титана. Представительная партия сфенитовых руд ~4 т была отобрана из месторождения Коашва.

Поскольку сфенитовый концентрат предполагается использовать для получения разнообразной титансодержащей продукции, то необходимо определиться с количеством в концентрате радиоактивных компонентов тория и урана, присутствие которых обусловлено в основном наличием минеральной примеси перовскита. Детальная проработка вопроса о поведении концентрата на стадиях обогатительного или химического переделов позволит определить возможность получения продукции удовлетворяющей требованиям существующих норм.

Радиационная оценка сфенового концентрата (получен по традиционной схеме при обогащении апатит-нефелиновой руды), очищенного от радионуклидов путем удаления перовскита обогатительными методами [2], и продуктов его химической переработки по серноокислотной схеме показала, что основная часть радионуклидов сосредотачивается в кальций силикатном остатке, образующемся в процессе взаимодействия концентрата с серной кислотой - таблица 2. Титановая соль сульфат титанила в моногидратной форме (СТМ) – $TiOSO_4 \cdot H_2O$, выделяемая из титансодержащего фильтрата после разложения концентрата серной кислотой, может использоваться без ограничений по радиационному фактору для получения различных видов титановой продукции.

Таблица 2. Радиационная характеристики сырья и продуктов (сфеновый концентрат из обычной руды)

Наименование проб	Удельная радиоактивность, Бк/кг			Содержание элемента, мас. %		$A_{эфф}$, Бк/кг
	K-40	Ra-226 (U-238)	Th-232	U-238	Th-232	
Сфеновый концентрат из АНР	287 ± 90	137 ± 20	406 ± 48	0.0012 ± 0.0002	0.0100 ± 0.0010	695 ± 25
СТМ	21 ± 12	1.7 ± 0.1	94 ± 13	<0.00002	0.0023 ± 0.0004	125 ± 18
Кальций-силикатный остаток (сульфатный кек)	57 ± 36	71.3 ± 10.6	179 ± 22	0.0006 ± 0.0001	0.0044 ± 0.0006	340 ± 30

Эффективная удельная активность ($A_{эфф}$, Бк/кг), которая является интегральной характеристикой радиоактивности материала, рассчитывалась по формуле:

$$A_{эфф} = A_{Ra} + 1.3 A_{Th} + 0.09 A_K,$$

где: A_{Ra} и A_{Th} – удельные активности радия и тория, находящихся в равновесии с остальными членами уранового и ториевого семейства, A_K – удельная активность K-40 (Бк/кг).

Исследовано распределение радиоактивности при серноокислотной переработке концентрата, полученного при обогащении сфенитовой руды. Проанализированы несколько образцов: сфенитовая руда после дробления (светлая тонкая фракция менее 2,5 мм) - 1, сфенитовая руда после дробления (темная крупная фракция 2,5-5мм) - 2; концентрат (химически очищенная темная фракция) - 3, титаносиликатный остаток

после разложения концентрата (1) серной кислотой - 4, фильтрат от промывки кальций-силикатного остатка – 5, сернокислый титансодержащий раствор от разложения концентрата (1) – 6 (таблица 3), из которого выделяются сульфатные соли титана как прекурсоры для синтеза титансодержащих функциональных материалов - пигментного диоксида титана, диоксида титана непигментных марок, декоративного перламутрового пигмента, селективных титановых сорбентов и минеральных дубителей [3].

Таблица 3

Радиационно-гигиенические характеристики образцов*

№ образца	Удельная активность, Бк/кг						A _{эфф} , Бк/кг	
	Ra-226	U _{Ra} **	Th-232	U _{Th}	K-40,	U _K	A _{эфф}	U _{Aэфф}
1	36	8	42	9	336	28	121	14
2	41	8	31	9	689	32	143	15
3	43	8	37	9	203	27	109	14
4	48	11	23	12	468	39	120	20
5	5	7	10	7	121	23	29	12
6	8	6	12	6	123	19	35	10

* значения удельных активностей и абсолютных погрешностей определения рассчитаны в соответствии с ГОСТ 30108-94.

** абсолютная случайная составляющая неопределённости измерений

На основании данных таблицы 3 можно сделать вывод о том, что эффективная удельная активность (A_{эфф}) природных радионуклидов в использованном «сфенитовом» образце значительно ниже, чем в сфеновом концентрате из обычной руды (табл. 2). При этом для темной фракции «сфенитового» образца характерна наибольшая степень активности. Основное количество радионуклидов в процессе сернокислотного разложения концентрата переходит в кальций-силикатный остаток. С учетом неопределенности измерений все показатели A_{эфф} значительно ниже 370 Бк/кг. Согласно п. 5.2 СанПиН 2.6.1.2800-10, эти продукты относятся к I классу материалов содержащих природные радионуклиды (мощность амбиентного эквивалента дозы гамма излучения 0.07 мкЗв/ч). Обращение с минеральным сырьем и материалами I класса в производственных условиях осуществляется без ограничений по радиационному фактору.

Химическая переработка концентрата из сфенитовой руды, с получением титановых солей

Технологические операции:

- очистка от примесей апатита и нефелина;
- сернокислотное вскрытие очищенного концентрата;
- выделение титановых солей из сернокислотного раствора (СТА и СТМ);

Для проведения процесса отбирали от общей партии руды образцы с ярко выраженными скоплениями минерала сфена. Образцы измельчали в щековой дробилке, а затем в шаровой мельнице при соотношении мелящих тел и концентрата 3:1 в течение 6 ч. Далее определяли химический состав измельченного образца. Содержание основных компонентов приведено ниже, в мас%:

Компонент	TiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Содержание	22.5	4.36	5.6

Высокое содержание примесей алюминия и фосфора обусловлено присутствием в сфениновом образце минералов нефелина и апатита. Для снижения количества примесей осуществляли химическую очистку материала. Компонентом для выщелачивания примесей служил раствор серной кислоты. Навеску концентрата обрабатывали H₂SO₄ концентрации 80-100 г/л, продолжительность контактирования – 4 ч при температуре 20 и 50 °С. Обработанные осадки промывали водой и сушили на воздухе.

Нефелин



При кислотной обработке в исследуемых условиях не растворяются сфен, эгирин и полевые шпаты, а нефелин и апатит растворяются с различной скоростью, зависящей от концентрации кислоты. Растворение нефелина сопровождается переводом алюминия, кремния и щелочных элементов в жидкую фазу. Выбор концентрационных параметров кислотной обработки осуществлялся с учетом растворимости элементов и агрегативной устойчивости полученной при этом жидкой фазы. При растворении апатита в жидкую фазу переходит фосфор с образованием фосфорной кислоты. Удаление фосфора необходимо для устранения потери титана в процессе последующей химической переработки сфенового концентрата.

Химочистка концентрата проводилась без принудительного нагревания при комнатной температуре при соотношении твердой и жидкой фаз 1:3, концентрация серной кислоты равна 80 г/л, продолжительность контактирования при перемешивании - 4 ч (оп. 1). Обработанный осадок отделяется от жидкой фазы, промывается водой до полного удаления сульфат-ионов, после чего просушивается на воздухе.

Фосфор при таких условиях извлекается не полностью, поэтому далее химочистку концентрата проводили при температуре 50°С и соотношении жидкой и твердой фаз 1:4, концентрация кислоты 80 г/л, продолжительность 4ч (оп. 2). Очистка в две стадии 1 стадия без нагревания условия оп. 1, а 2 стадия с нагреванием и при концентрации H₂SO₄ – 100 г/л – оп. 3. Необходимость двухстадийной очистки обусловлена нестабильностью фильтратов к гелеобразованию. Результаты по химической очистке концентрата приведены в таблице 4.

Таблица 4. Условия химочистки и состав получаемых продуктов

№ оп	Условия экспериментов	Содержание контролируемых компонентов, мас%		
		TiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	H ₂ SO ₄ -80 г/л, T:Vж=1:3, 4ч, без нагревания	30.5	0.57	4.23
2	H ₂ SO ₄ -80 г/л, T:Vж=1:4, 4ч, температура 50 °С	30.5	0.47	5.05
3	1 стадия – условия оп.1 2 стадия - H ₂ SO ₄ -100 г/л, T:Vж=1:4, 4ч, температура 40 °С	32.0	0.47	1.45

Условия опыта 3 следует считать оптимальными. После проведения химической очистки образуется фильтрат, который предполагается использовать при осуществлении технологии. Состав фильтрата приведен ниже, г/л

	Na	K	Al	P	Si	Fe
1очистка	3,45	1,36	5,81	0,80	6,48	0,48
2очистка	1,16	0,81	2,64	1,21	2,83	0,30

Сернокислотное вскрытие очищенного концентрата

Полученный очищенный концентрат измельчали в керамической шаровой мельнице, соотношение шаров к загружаемой массе 1:5. Время помола составляло 12 часов. Измельченный продукт разделяли на фракции и использовали их для проведения экспериментов.

Реагентом для вскрытия была серная кислота - 600 г/л H_2SO_4 , продолжительность - 6-9 часов, температура 114 °С при перемешивании. Соотношение $T:V_{ж}=1:3$ и $T:V_{ж}=1:4$. Полученную при разложении суспензию охлаждали, осадок отфильтровывали и промывали. В процессе взаимодействия кислоты с минералом отбирались пробы суспензии для определения в жидкой фазе содержания титана (TiO_2) – рисунок 1. Степень разложения концентрата составляла 80-82% и более высокое значение относится к проведению процесса при $T:V_{ж}=1:4$.

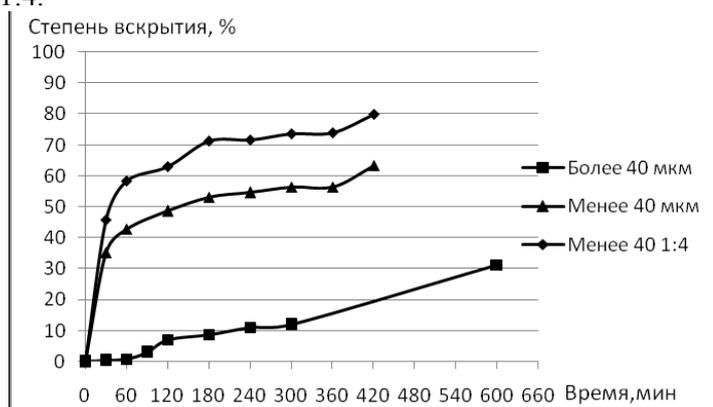


Рисунок 1. Влияние условий разложения концентрата на степень извлечения титана

Выделение титановой соли из сернокислотного раствора

Сульфатные титановые растворы, образующиеся при выщелачивании титана(IV) из сфена, использовали для выделения СТМ методом кристаллизации. Исходный сульфатный раствор содержит 74 г/л TiO_2 и 576 г/л H_2SO_4 . Из-за высокой кислотности такой раствор нежелательно использовать для получения двойной соли – СТА, поскольку снижается выход её и при кристаллизации её путем введения сульфата аммония образовываться кислая фаза соли, что снизит её способность к полному растворению [4]. В качестве дубителя кож её использовать не рекомендуется.

Получение СТМ

Для получения СТМ в титансодержащий раствор добавляли концентрированную серную кислоту до достижения её концентрации 850-900 г/л H_2SO_4 . В лабораторный реактор помещали 300 мл исходного раствора, добавляли 74 мл концентрированной серной кислоты ($\rho=1826$ г/дм³), разогревали при постоянном перемешивании до 140°С, после чего вносили 2 г зародышей СТМ в виде кристаллической соли. После выдержки при кипении в течение 5-6 ч и последующего охлаждения суспензии проводили фильтрацию под вакуумом на воронке Бюхнера, измеряя скорость фильтрации. Из фильтрата отбирали пробу и определяли содержание в нем титана и серной кислоты, осадок промывали - 70 мл подкисленной воды.

Также СТМ получали из упаренного при 50-70°C исходного сульфатного раствора. Упаривание с целью повышения концентрации в растворе титана и серной кислоты проводили в атмосферных условиях при перемешивании раствора, который находился в открытой емкости.

Таким образом, в процессе поисковых исследований показана возможность получения из сфенитовой руды обогащенного по титану концентрата путем её химической обработки в две стадии. Активным реагентом является раствор серной кислоты 80-100 г/л H_2SO_4 . Содержание титана в концентрате равно 32% по TiO_2 . Снижение содержания в нем примесей апатита и нефелина соответствует 80%. Такой концентрат можно считать кондиционным, что и было подтверждено последующей его переработкой по сернокислотному варианту с получением титанового соединения в виде сульфата титанила, который является прекурсором в синтезе различных функциональных титансодержащих материалов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории №21 ИХТРЭМС КНЦ РАН за содействие в проведении исследований и подготовке статьи, исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-19-01522).

Литература

1. Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д., Герасимова Л.Г. и др. Титан и его соединения. Апатиты. Изд-во КНЦ РАН. 2011. 152 с.
2. Николаев А. И., Мельник Н. А., Чеканова Ю. В., Петров В. Б., Дмитриев С.В. Очистка сфенового концентрата от радионуклидов на обогащительном переделе // Обогащение руд. – 2014, №2. С. 50-52.
3. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Николаев А.И. Исследование неравновесных химических процессов технологии минерального сырья. М.: ООО Издательство «ЛКМ-пресс». 2014. 232 с.
4. Щукина Е.С. Исследование и разработка технологии титановых дубителей из сфенового концентрата: Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Апатиты, 2014. – 26 с.

Сведения об авторах

Самбуров Глеб Олегович,

5 курс, магистр, Кафедра химии и строительного материаловедения МГТУ

Щукина Екатерина Сергеевна,

н.с., ИХТРЭМС КНЦ РАН, shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Киселев Юрий,

инженер, ИХТРЭМС КНЦ РАН

Э. А. Саргелова, Е. Г. Бочевская, З. Б. Каршигина, З. С. Абишева

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СУЛЬФАТИЗАЦИИ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ВЫСОКОКРЕМНИСТОЙ РУДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Аннотация

Изучено влияние температуры сульфатизации руды месторождения «Кундыбай» на извлечение металлов в раствор при последующем водном выщелачивании сульфатного спека. Проведены физико-химические исследования сульфатных продуктов, полученных при температурах 200 и 500°C, с применением рентгенофазового метода анализа.

Ключевые слова:

редкоземельное сырье, сульфатизация, термическая обработка, выщелачивание.

E. A. Sargelova, E. G. Bochevskaya, Z. B. Karshigina, Z. S. Abisheva

INFLUENCE OF SULPHATIZATION TEMPERATURE ON THE DECOMPOSITION OF HIGH-SILICON ORE CONTAINING RARE-EARTH METALS

Abstract

The effect of the sulphatization temperature of the «Koondybai» deposit ore on the extraction of metals into the solution during the subsequent aqueous leaching of the sulphate sinter was studied. Physicochemical studies of sulfate products obtained at temperatures of 200 and 500°C were carried out using the X-ray phase analysis method.

Keywords:

rare earth raw materials, sulphatization, heat treatment, leaching.

В связи с успешным развитием современной техники возрастают потребности в редкоземельных металлах (РЗМ), что требует привлечения новых сырьевых источников для их производства. Мировое производство РЗМ базируется на использовании богатого минерального редкоземельного сырья. Особенностью доступных казахстанских сырьевых источников является низкое содержание РЗМ и сложный минералогический состав, заключающийся, как правило, в высоком содержании кремнийсодержащих соединений.

Исходным кремнийсодержащим минеральным сырьем для проведения исследований являлась редкоземельная руда месторождения «Кундыбай» следующего химического состава, мас. %: 59,06 SiO₂; 19,14 Al₂O₃; 6,21 Fe₂O₃; 0,68 TiO₂; 1,55 K₂O; 1,26 MgO; 0,54 CaO и другие. Основными компонентами редкоземельной коры выветривания месторождения Кундыбай являются кремний, алюминий и железо. Сумма редкоземельных металлов (Σ РЗМ) в ней составляла 438,0 г/т, в том числе, г/т: 73 Y; 65 La; 129 Ce; 20 Pr; 63 Nd; 23 Sm; 3 Eu; 23 Gd; 2 Tb; 15 Dy; 6 Ho; 7 Er; 1 Tm; 6 Yb; 2 Lu. В руде присутствуют как элементы цериевой группы (Ce, La, Nd, Sm, Pr и Eu), так и иттриевой группы, в большем количестве представленной иттрием, гадолинием и диспрозием.

Согласно литературным данным [1, с.107; 2, с.29] редкие земли в коре выветривания распределяются между тремя группами минеральных образований:

1) в глинистых минералах (каолинит, галлуазит, гетит) в сорбированном ассоциированном состоянии, вероятно, в узлах и междоузлиях их структурных решеток в виде отдельных ионов и небольших агрегатов, которые высвобождаются в процессе выветривания породообразующих;

2) концентрируются в собственно новообразованных гипергенных минералах – черчите, иттрорабдофаните, иттриевом и неодимовом бастнезите и иттриевом и неодимовом паризите, где главным рудным минералом является дигидрофосфат иттрия ($YPO_4 \cdot 2H_2O$) – черчит;

3) изоморфно входят в состав остаточных эндогенных и новообразованных минералов – апатита, граната, ортита, рутила, гидроксида железа и других.

Известен способ сернокислотного вскрытия исходного сырья, заключающийся в его смешивании с серной кислотой и выдержке при высоких температурах, называемый сульфатизацией, широко используемой в металлургии алюминия для вскрытия нефелиновых концентратов и каолинитов [3], а в металлургии редкоземельных металлов встречается при переработке монацитовых концентратов при 200°C, в которых РЗМ присутствуют в виде фосфатов [4, с. 352].

Так как в руде месторождения «Кундыбай» главным рудным минералом является дигидрофосфат иттрия ($YPO_4 \cdot 2H_2O$) – черчит, применение способа высокотемпературной обработки в смеси с серной кислотой (далее сульфатизация) для вскрытия руды месторождения «Кундыбай» представлялось наиболее целесообразным. В связи с этим ранее проведены предварительные эксперименты по высокотемпературной обработке руды в смеси с концентрированной серной кислотой при температурах 200-500°C, продолжительности 2 ч и соотношении Т:Ж - 1:0,76, где извлечение РЗМ в раствор при последующем водном выщелачивании спека находилось в пределах до ~68-90 % [5].

С целью выбора оптимальной температуры процесса сульфатизации руды месторождения «Кундыбай» изучено ее влияние на извлечение металлов в раствор при последующем водном выщелачивании сульфатного спека (таблица 1) [6]. После термической обработки смеси руды с серной кислотой, полученный сульфатный продукт выщелачивали водой при температуре 60 °С, соотношении Т:Ж = 1:6 в течение 4 ч.

Таблица 1 – Влияние температуры сульфатизации на извлечение металлов в раствор (условия: концентрация H_2SO_4 – 18,62 моль/дм³; продолжительность – 2 ч; Т:Ж = 1:0,36)

Температура, °С	Концентрация в растворе			Извлечение в раствор, %		
	Σ РЗМ, мг/дм ³	Al, г/дм ³	Fe, г/дм ³	Σ РЗМ	Al	Fe
100	37,62	1,18	2,51	82,80	12,71	63,00
200	41,50	6,85	2,27	87,05	62,40	62,26
300	41,25	7,09	1,89	87,02	64,90	48,20
400	38,85	7,41	1,00	84,25	66,35	26,20
500	36,62	7,78	0,36	81,27	69,10	11,91
600	36,50	7,97	0,32	81,21	75,20	10,60
700	33,83	4,35	0,04	78,78	39,39	1,31

Как показано в таблице 1, с повышением температуры сульфатизации от 100 до 700°C концентрация и извлечение железа в раствор значительно понижаются, что возможно объясняется частичной потерей серной кислоты при температурах выше 200°C, максимальное количество которой к тому же не превышает 79 % от стехиометрического количества. Как следствие, не происходит в полной мере образования водорастворимого сульфата железа. К тому же, возможно, что при температурах выше 500°C образующийся сульфат железа может частично разлагаться с образованием его оксида и серного ангидрида.

Концентрация и переход алюминия в раствор с повышением температуры от 100 до 600°C увеличиваются, при этом, имея наибольший скачок в диапазоне температур 100-200°C. Известно, что сульфат алюминия разлагается на оксид алюминия и серный ангидрид при температурах 770°C и выше. Возможно, понижение извлечения алюминия при температуре 700°C связано с частичным разложением сульфата алюминия и образованием его оксида.

Концентрация и извлечение в раствор Σ РЗМ при температуре сульфатизации 200°C достигли максимальных значений, а с дальнейшим увеличением температуры уменьшались. Вероятно, при высоких температурах уже начинается частичное разложение сульфатов некоторых РЗМ, что стало причиной пониженного извлечения редких земель. Исходя из полученных данных, наиболее оптимальной следует считать температуру сульфатизации 200°C.

В сульфатном спеке редкоземельные металлы, по-видимому, присутствуют в форме хорошо растворимых в воде сульфатов. Однако следует учесть, что минералы редких земель присутствовали в исходной руде в тесном сростании с основными минеральными составляющими, а также редкоземельные элементы входили в состав их структуры. Поэтому для того, чтобы наиболее полно извлечь РЗМ из спека представляет интерес изучение его фазовых составляющих.

С целью выяснения фазовых изменений, происходящих в процессе сульфатизации руды месторождения «Кундыбай», проведены физико-химические исследования сульфатных продуктов, полученных при температурах 200 и 500°C, с применением рентгенофазового метода анализа.

Рентгенограмма спека, полученного после сульфатизации при 200 °C, свидетельствует о присутствии в нем следующих фаз, мас. %: глауконита (K, Na)(Fe, Al, Mg)₂(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂ – 29,7, кварца α -SiO₂ – 14,4, каолинита Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ – 13,8, серы – 8,1, мусковита KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH,F)₂ – 1,1, оксида кремния – 1,6, альбита Na(AlSi₃O₈) – 1,0. В нем присутствуют Fe в виде бутлерита Fe(SO₄)(OH)(H₂O)₂ в количестве 14,2 %, а также основного сульфата железа Fe₄(OH)₁₀SO₄ – 1,1 % и сульфат алюминия Al₂(SO₄)₃ – 3,7 % (рисунок 1).

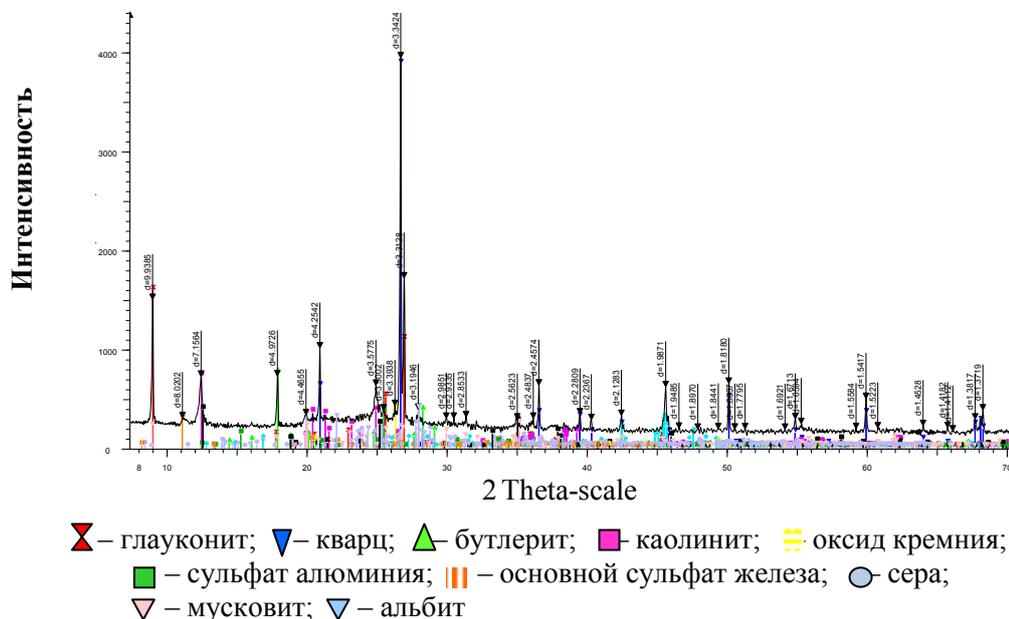


Рисунок 1 – Дифрактограмма спека, полученного при температуре 200 °C

Как показали результаты анализов, в процессе сульфатизации руды при 200 °С происходят изменения ее фазового состава. В образце анализируемого спека показана фаза глауконита, являющегося глинистым минералом из класса слоистых силикатов. Клинохлор и половина каолинита, которые присутствуют в исходной руде, возможно, разлагаются серной кислотой с образованием фазы сульфатов алюминия и железа и фазы оксида кремния. Как было установлено ранее, Fe в руде месторождения «Кундыбай» присутствует в виде фазы гетита, который, по всей видимости, при взаимодействии с H₂SO₄ образует бутлерит и основной сульфат железа. При сульфатизации происходит сокращение количества кварца, возможно, преобразующегося в кремнийсодержащие соединения.

Рентгенофазовый анализ спека также показывает присутствие в нем незначительного количества альбита, минерала, относящегося к группе полевых шпатов. Известно [3], что альбит при кислотном разложении никаких изменений не претерпевает. РЗМ в процессе сульфатизации, по всей видимости, переходят в форму растворимых сульфатов [4, с. 72].

Полученный при температуре 500 °С, образец сульфатного спека состоит, из мас. %: биотита H₄K₂Mg₆Al₂Si₆O₂₄ – 33,4, миллосевичита Al₂(SO₄)₃ – 21,9, кварца α-SiO₂–13,5, каолинита Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ – 9,1, гидроалюмосиликата калия K_{10,9}Al_{11,1}O₇₂Si_{24,9}·25H₂O – 5,9, диоксида кремния SiO₂ – 5,5, алунита KAl₃(SO₄)₂(OH)₆ – 4,1, сульфата алюминия-калия KAl(SO₄)₂ – 3,1, гематита Fe₂O₃ – 1,7, альбита Na(AlSi₃O₈) – 0,9 и хромистого мусковита K(Al,Cr)₂(AlSi₃)O₁₀(OH,F)₂–0,8 (рисунок 2) [6].

В спеке присутствует биотит, который относится к группе слюд широко распространенных в природе и также как и мусковит является слюдой подкласса слоистых силикатов. Помимо этого появилась фаза гидроалюмосиликата калия состава K_{10,9}Al_{11,1}O₇₂Si_{24,9}·25H₂O.

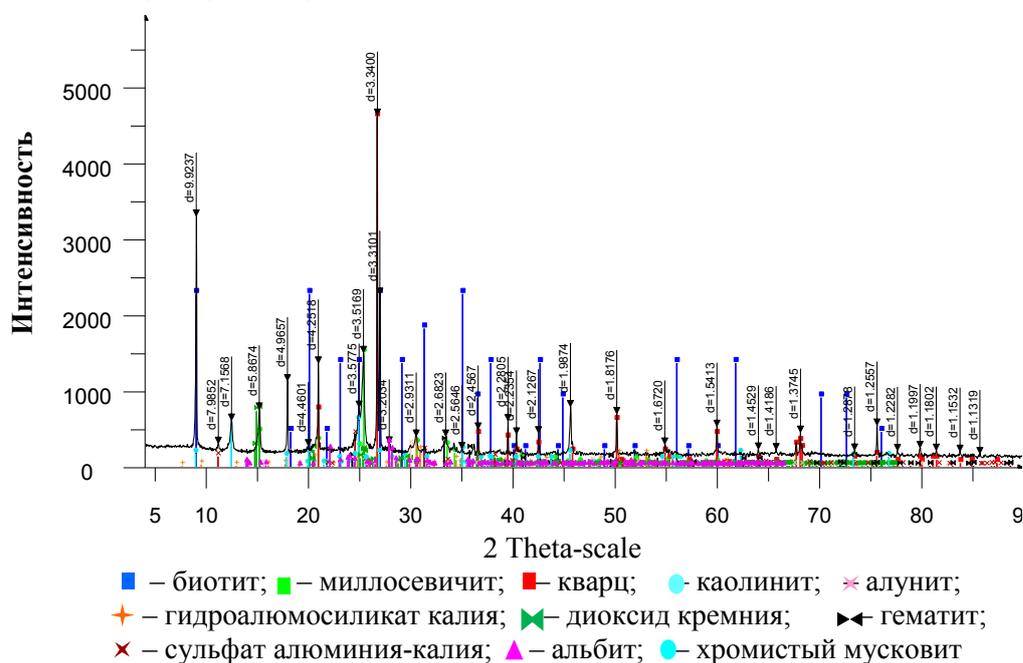


Рисунок 2 – Дифрактограмма спека, полученного при температуре 500 °С

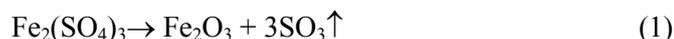
Как показал рентгенофазовый анализ спека, соединения алюминия при взаимодействии с серной кислотой образуют водорастворимый сульфат алюминия – миллосевичит.

Содержание фазы каолинита по сравнению со спеком, полученным при 200°C, понижается от 13,8 до 9,1 %, что связано с дополнительным разложением минерала и образованием сульфата алюминия и оксида кремния. В спеке присутствует альбит, железо - в форме гематита Fe₂O₃, появляются фазы таких сернокислых соединений алюминия, как алунит и двойной сульфат алюминия и калия.

Проба сульфатного спека, полученного при 500°C, проанализирована на электронно-зондовом микроскопе. Интересна находка оксида церия, по составу соответствующего природному церианиту – CeO₂ (рисунок 3 а), являющегося минералом-носителем церия в пробе. Энергодисперсионный спектр оксида церия, представленный на рисунке 3 б, и приведенный состав минерала указывают на присутствие в нем 3,96 % титана и 4,18 % углерода.

Присутствие в спеке оксида церия (IV) позволяет предположить, что при проведении сульфатизации в результате контакта раствора серной кислоты с рудой вначале образуется сульфат церия Ce₂(SO₄)₃, а также Ce(SO₄)₂.

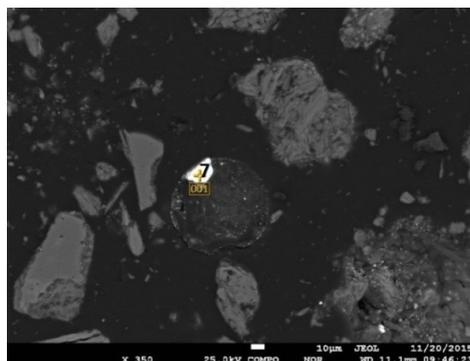
Сульфат железа при температуре 500°C начинает разлагаться по реакции (1):



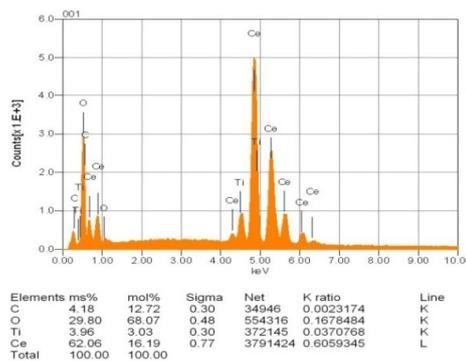
При взаимодействии с образующимся SO₃ часть сульфата церия Ce₂(SO₄)₃ может окисляться до Ce(SO₄)₂ по реакции (2):



При температуре 500 °C давление над сульфатом церия Ce(SO₄)₂ достигает 1 атм., в то время как Ce₂(SO₄)₃ начинает разлагаться только при температурах выше 650 °C.



а



б

Рисунок 3 – Фотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) сульфатного спека с оксидом церия (7 – церианит) (полированный брикет)

Таким образом, предположительно, процесс образования диоксида церия CeO_2 проходит в несколько ступеней: на первой ступени происходит образование сульфатов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, на второй – доокисление части сульфата церия (III) до сульфата церия (IV), которое может протекать за счет SO_3 , образующегося после диссоциации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, и на последней ступени – разложение $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с образованием CeO_2 (реакция 3).

Исследование фазового состава сульфатного спека, показало, что с точки зрения извлечения алюминия в раствор при последующем водном выщелачивании и минимизации перевода в раствор железа, наиболее приемлемой представлялась на первый взгляд температура 500°C , так как увеличивается содержание фазы сульфата алюминия, хорошо растворимого в воде, большинство сульфатов железа, напротив, разлагаются с образованием гематита, который не растворим в воде. Однако, высокотемпературная обработка при 500°C сопровождается переходом в газовую фазу части серной кислоты, которая не успевает провзаимодействовать с составляющими исследуемой руды, а также диссоциацией образовавшегося сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, при этом продукт диссоциации CeO_2 не выщелачивается в дальнейшем водой.

Анализ полученных данных позволил рекомендовать для проведения процесса сульфатизации температуру 200°C , при которой в сульфатном продукте не происходит образования церианита CeO_2 .

Литература

1. Джафаров Н. Н., Джафаров Ф. Н. Полезные ископаемые Джетыгаринского рудного района (Костанайское Зауралье). – Алматы: Алеем, 2002. – 244 с. ISBN 9965-551-71-8.
2. Исаева Л.Д., Дюсембаева К.Ш., Кембаев М.К., Юсупова У., Асубаева С.К. Формы нахождения редкоземельных элементов в коре выветривания месторождения Кундыбай (Северный Казахстан) // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. – 2015. - № 2. – С. 23-30.
3. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминий содержащего сырья кислотными способами.– М.: Наука, 1982. – 208 с.
4. Зеликман А.Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана – М.: Metallurgizdat, 1961. – 380 с.
5. Каршигина З.Б., Бочевская Е.Г., Саргелова Э.А., Акчил А., Абишева З.С. Переработка руды месторождения Кундыбай с извлечением редкоземельных металлов и получением силикатного раствора // Вестник КазННТУ. – 2016. - № 3 – С. 3-8.
6. Каршигина З.Б., Абишева З.С., Бочевская Е.Г., Саргелова Э.А., Акчулакова С.Т. Сернокислотное вскрытие руды месторождения Кундыбай с извлечением редкоземельных металлов // Доклады национальной академии наук Республики Казахстан. – 2016. - № 3 – С. 93-101.

Сведения об авторах

Саргелова Эльмира Абдихаликовна,
магистрант 2-го года обучения, АО «Институт металлургии и обогащения»/НАО
«Казахский научно-исследовательский технический университет» им. К.И. Сатпаева
Республика Казахстан, 050010, г. Алматы ул. Шевченко д. 29/133.
Эл. почта: elena_bochevskaya@mail.ru

Бочевская Елена Геннадьевна,

к.т.н., зав. лаб. редких рассеянных элементов, АО «Институт металлургии и обогащения»
Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, д.29/133.
Эл. почта: elena_bochevskaya@mail.ru

Каршигина Зауре Байтасовна,

АО «Институт металлургии и обогащения»
Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, д.29/133

Абишева Зинеш Садыровна,

д.т.н., профессор, НАО «Казахский научно-исследовательский технический университет»
им. К.И. Сатпаева
Республика Казахстан, 050013, г. Алма-Ата, ул. Сатпаева, д. 22а
Эл. почта: abisheva_z@mail.ru

УДК 669.712

К. Э. Сергеева, Т. В. Кондратенко, Д. В. Майоров

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОСНОВНЫХ СУЛЬФАТОВ И ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ

Аннотация

Приведены результаты исследований физико-химических свойств (плотность, вязкость, pH) растворов оксисульфата и оксихлорида алюминия в зависимости от содержания в них Al_2O_3 и температуры. Получены уравнения, связывающие эти параметры и свойства исследуемых растворов, которые могут быть применены в технологических расчетах.

Ключевые слова:

хлорид алюминия, гидролиз, оксисульфат алюминия, оксихлорид алюминия.

K. E. Sergeeva, T. V. Kondratenko, D. V. Maiorov

INVESTIGATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BASIC SULPHATES AND ALUMINUM CHLORIDE

Abstract

The investigations results of the physico-chemical properties (density, viscosity, pH) of solutions of aluminum oxysulfate and aluminum oxychloride depending on the content of Al_2O_3 in them and temperature are presented. Equations connecting these parameters and properties of the solutions studied, which can be applied in technological calculations, are obtained.

Keywords:

aluminum chloride, hydrolysis, aluminum oxysulfate, aluminum oxychloride.

Основные сульфаты и хлориды алюминия являются эффективными реагентами, применяемые в процессах водоподготовки, в частности для очистки питьевой воды [1]. В качестве наиболее простого и перспективного способа их получения используют растворение гидроксида алюминия (ГА) в соляной или серной кислоте [2]. Однако получаемый известными методами ГА, даже свежесажженный и мелкодисперсный, и имеющий высокоразвитую поверхность, зачастую обладает недостаточно высокой химической активностью

по отношению к HCl. Поэтому процесс его растворения необходимо вести при повышенных температурах и давлениях в течение длительного времени. При этом получают коагулянт в виде растворов низкой и средней основности. Для повышения основности коагулянта, а также для получения его в твердом виде требуются дополнительные стадии и операции, что в свою очередь существенно усложняет технологический процесс и удорожает получаемый продукт.

Для получения ГА использовали метод щелочного гидролиза солей металлов, находящихся в твердом состоянии кристаллогидрата, разработанный в ИХТРЕМС КНЦ РАН [3, 4]. В качестве соли алюминия был использован $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, а в качестве щелочного реагента – Na_2CO_3 , которые тщательно перемешивали в смесителе-миксере. После завершения реакции, о чем свидетельствовало прекращение выделения CO_2 , полученную реакционную массу выщелачивали, отделяли от раствора и тщательно промывали. Промытый ГА растворяли в расчетном количестве H_2SO_4 и HCl с получением растворов основных сульфата и хлорида алюминия.

Необходимо отметить, что в процессе щелочного гидролиза $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ промежуточным продуктом является гидроалюмокарбонат натрия (ГАКН), образующийся по реакции



который в процессе выщелачивания и промывки осадка гидролизуется с образованием высокоактивного ГА. Однако для полного завершения процесса требуется значительное количество промывной воды, что в условиях производства неэкономично, поэтому получаемый ГА будет содержать незначительное количество ГАКН, который также будет реагировать с H_2SO_4 или HCl с переходом натрия в получаемые растворы основных сульфатов или хлоридов. Это неизбежно скажется на их физико-химические свойства, такие как плотность и вязкость, которые необходимы для инженерных расчетов при проектировании установок по производству и подбору необходимого оборудования, а также технологам при использовании коагулянтов в повседневной работе.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование физико-химических свойств основных сульфатов и хлоридов алюминия, содержащих в своем составе сульфат натрия.

Исходные растворы имели следующий состав, г/л:

– основного сульфата алюминия ($Al(OH)_{0.6}(SO_4)_{1.2}$): Al_2O_3 – 100.9;
 Na_2O – 5.5; SO_4^{2-} 258.1;

– основного хлорида алюминия ($Al(OH)_{2.25}Cl_{0.75}$): Al_2O_3 – 84.8;
 Na_2O – 7.1; Cl^- – 72.1.

Более разбавленные растворы получали смешением исходного раствора и дистиллированной воды.

pH растворов измеряли с помощью автоматического потенциометрического титратора АТП-2.

Плотности растворов определялись пикнометрическим способом.

Вязкость технологических растворов измеряли с помощью вискозиметра ВН-2, работающего по методу Гэпплера и предназначенного для измерения вязкости ньютоновских жидкостей.

Результаты измерений pH растворов различной концентрации приведены на рисунке 1. Для сравнения на рисунке так же приведены pH растворов $Al_2(SO_4)_3$ и $AlCl_3$. Как и следовало ожидать, pH основного сульфата и хлорида алюминия близки по значениям и существенно выше pH растворов $Al_2(SO_4)_3$ и $AlCl_3$.

Как видно из рисунка, политермы имеют линейный характер, а поэтому их ход может быть описан уравнением вида:

$$pH = a + b \cdot C, \text{ где } C - \text{концентрация } Al_2O_3, \text{ г/л,}$$

которые имеют вид для:

- основного сульфата алюминия – $pH = 3.57 - 0.00762 \cdot C$;
- сульфата алюминия – $pH = 2.10 - 0.01460 \cdot C$
- основного хлорида алюминия – $pH = 3.80 - 0.01114 \cdot C$
- хлорида алюминия – $pH = 3.03 - 0.02608 \cdot C$

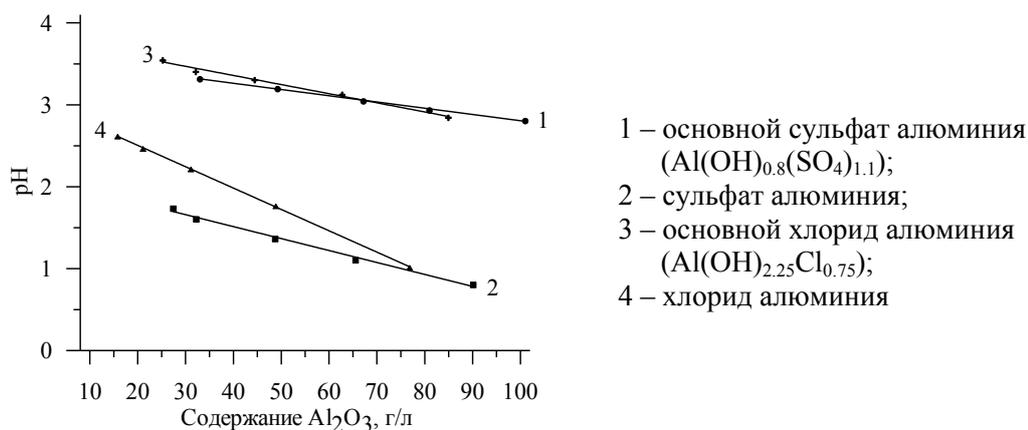


Рисунок 1 – Зависимость pH растворов от содержания в них Al_2O_3

На рисунках 2 и 3 представлены температурные зависимости плотностей растворов основных сульфата и хлорида алюминия различных концентраций.

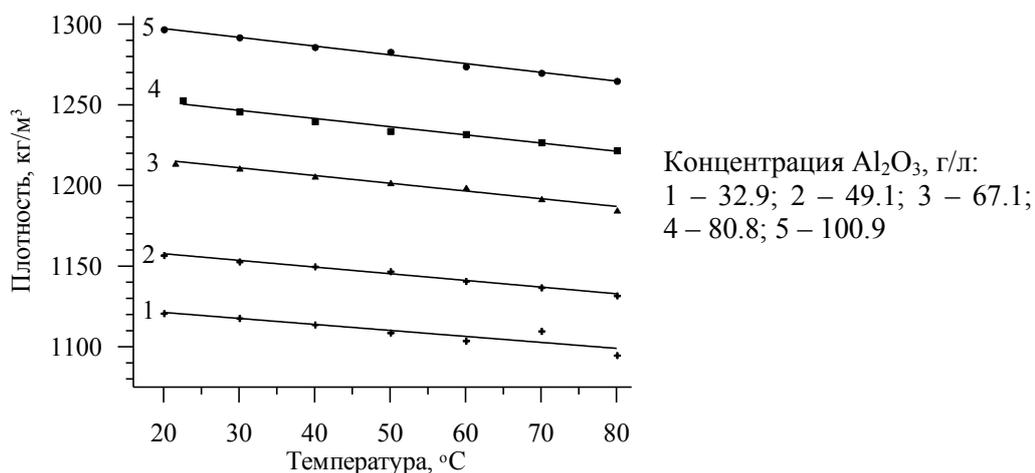


Рисунок 2 – Зависимость плотности раствора оксисульфата алюминия от температуры и концентрации раствора

Как видно из рисунков, политермы так же имеют линейный характер, а поэтому их ход, как и в случае с рН, может быть описан уравнением вида:

$$\rho_t = a + b \cdot t, \text{ кг/м}^3 \quad (1)$$

где: а - плотность раствора при 0°С (кг/м³); b - температурный коэффициент плотности (кг/(м³·град)); t - температура, °С.

Уравнения политерм 1 - 5 (рисунок 1) имеют вид:

$$\rho_1 = 1128.7 - 0.371 \cdot t; \quad (2)$$

$$\rho_2 = 1166.0 - 0.414 \cdot t; \quad (3)$$

$$\rho_3 = 1225.4 - 0.480 \cdot t; \quad (4)$$

$$\rho_4 = 1261.9 - 0.508 \cdot t. \quad (5)$$

$$\rho_5 = 1308.1 - 0.543 \cdot t. \quad (6)$$

В свою очередь, коэффициенты а и b в уравнениях 2-6 линейно зависят от концентрации раствора:

$$a = 1038.8 + 2.709 \cdot C; \quad (8)$$

$$b = 0.2907 + 0.002607 \cdot C, \quad (9)$$

где С – концентрация раствора по Al₂O₃ (г/л).

Таким образом, уравнение, описывающее температурно-концентрационную зависимость плотности растворов оксисульфата алюминия в интервале температур 20-80°С при содержании Al₂O₃ 32.9-100.9 г/л, принимает вид:

$$\rho_t = 1038.8 + 2.709 \cdot C - (0.2907 + 0.002607 \cdot C) \cdot t. \quad (10)$$

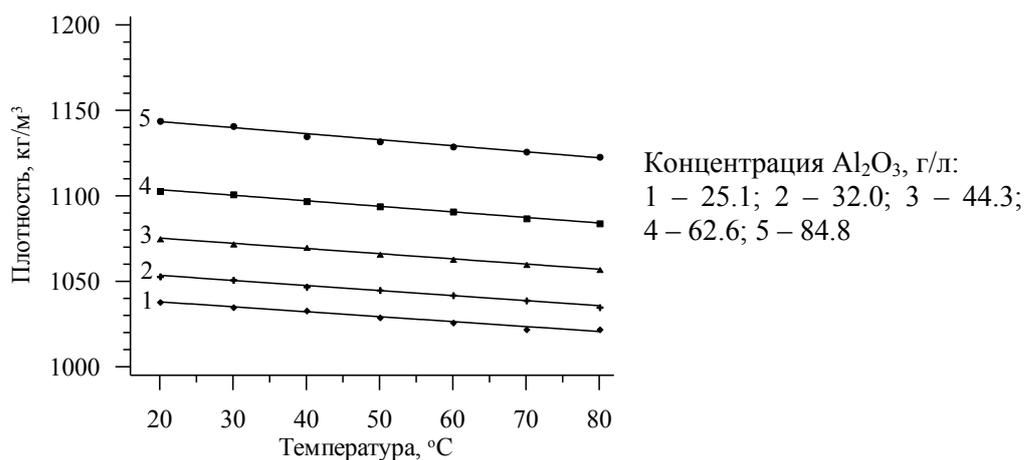


Рисунок 3 – Зависимость плотности раствора оксисульфата алюминия от температуры и концентрации раствора

Математическую обработку данных плотности раствора оксихлорида алюминия проводили аналогичным образом. Полученное уравнение, описывающее температурно-концентрационную зависимость плотности растворов оксихлорида алюминия в интервале температур 20-80°C при содержании Al_2O_3 25.1-84.8 г/л, имеет вид:

$$\rho_t = 1001.9 + 1.751 \cdot C - (0.2599 + 0.001080 \cdot C) \cdot t. \quad (11)$$

Средняя квадратичная ошибка (выборочное стандартное отклонение) значений экспериментальных и расчетных величин плотности в обоих случаях составляет ~0,24%, средняя квадратичная ошибка среднего арифметического – 0,07%.

На рисунках 4 и 5 представлены температурные зависимости вязкости растворов основных сульфата и хлорида алюминия различных концентраций.

Как видно из рисунков, политермы имеют ярко выраженный нелинейный характер, и поэтому их ход будет описываться весьма сложным уравнением, которое неудобно для практического применения. Для спрямления кривых температурная зависимость вязкости (η) от температуры (t) была преобразована в координатах $\ln \eta - t$, после чего их ход вполне адекватно описывается линейным уравнением:

$$\eta_t = a' + b' \cdot t, \quad (12)$$

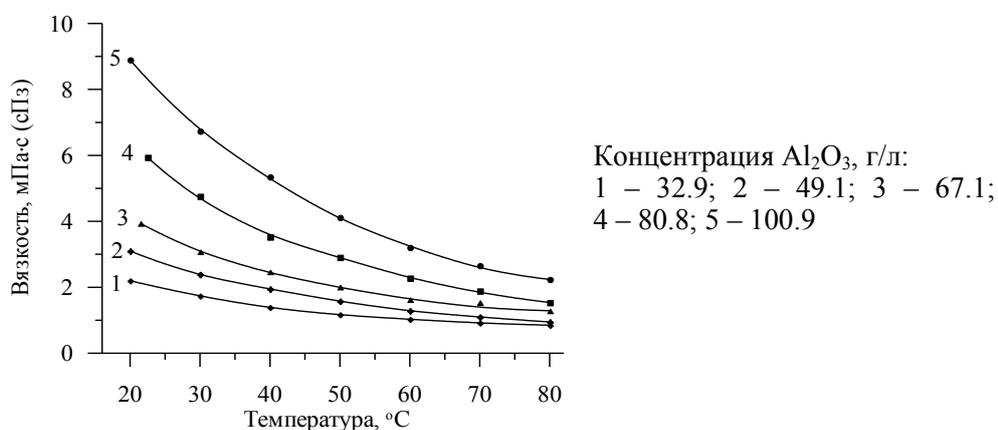


Рисунок 4 – Зависимость вязкости раствора оксисульфата алюминия от температуры и концентрации раствора

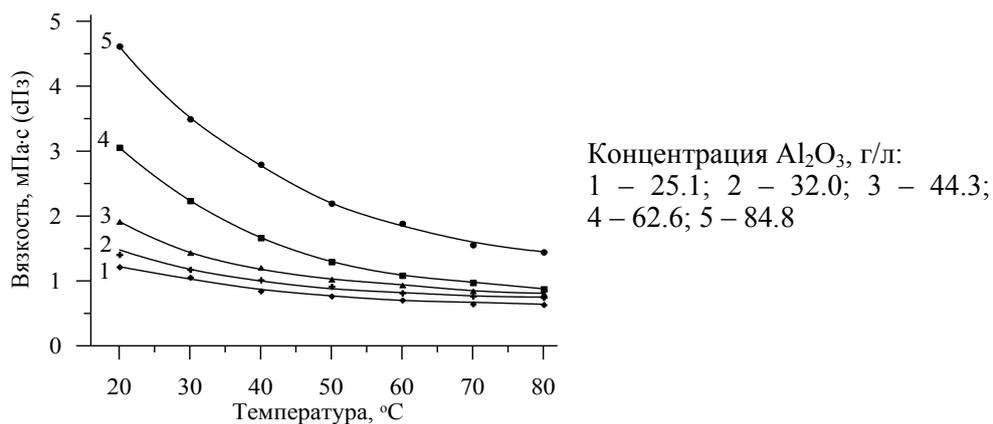


Рисунок 5 – Зависимость вязкости раствора оксихлорида алюминия от температуры и концентрации раствора

Математическую обработку данных вязкости растворов оксисульфата и оксихлорида алюминия проводили аналогично, как и в случае с данными по плотности, образом.

Следует отметить, что при обработке экспериментальных данных было установлено, что температурный коэффициент b' в уравнении (12) не зависит от концентрации растворов и составляет $0,01995 \pm 4\%$ для раствора оксисульфата алюминия и $0,01519 \pm 6\%$ для раствора оксихлорида алюминия.

Полученные уравнения, описывающие температурно-концентрационные зависимости вязкости растворов имеют вид:

– для раствора оксисульфата алюминия в интервале температур $20-80^\circ\text{C}$ при содержании Al_2O_3 32.1-100.9 г/л: $\eta = e^{(0.26 + 0.0232 \cdot C - 0.01995 \cdot t)}$, мПа·с;

– для раствора оксихлорида алюминия в интервале температур $20-80^\circ\text{C}$ при содержании Al_2O_3 25.1-84.8 г/л: $\eta = e^{(0.026 \cdot C - 0.3117 - 0.01519 \cdot t)}$, мПа·с.

Средняя квадратичная ошибка (выборочное стандартное отклонение) значений экспериментальных и расчетных величин вязкости в обоих случаях составляет $\sim 5\%$, средняя квадратичная ошибка среднего арифметического – 2% .

Таким образом, в результате проведенной работы изучены физико-химические свойства (плотность, вязкость, pH) растворов оксисульфата и оксихлорида алюминия от содержания в них Al_2O_3 и температуры. Получены уравнения, связывающие эти параметры и свойства исследуемых растворов, которые могут быть применены в технологических расчетах.

Литература

1. Гетманцев С.В. Состояние производства и импорта алюмосодержащих коагулянтов в России. // Водоснабжение и сан. техника. 2003. № 2. С. 5-10.
2. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия, 1987. – 205 с.
3. Пат. 2375306 РФ, МПК C01F 7/02, C01G 23/04, 25/02 (2006.01). Способ получения гидрата оксида металла/ Матвеев В.А., Захаров В.И., Калинин В.Т. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – №2008112851/15; заявл. 02.04.08; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34.
4. Шуляк Д.В., Матвеев В.А., Майоров Д.В.. Получение активного гидроксида алюминия для синтеза высокоосновных оксихлоридов алюминия. Химическая технология. 2015. № 11. С. 640-644.

Сведения об авторах

Сергеева Кристина Эдуардовна,

студентка 4 курса очной формы обучения, Апатитский филиал

Мурманского государственного технического университета, Апатиты; моб.т. 8(921)-165-66-13

E-mail: mariansergeeva@yandex.ru

Кондратенко Татьяна Владимировна,

инженер, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук,

г. Апатиты; р.т. 8(81555)79569.

E-mail: kondr_tv@chemy.kolasc.net.ru

Майоров Дмитрий Владимирович,

канд. техн. наук, ст. научн. сотр., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, 184209, г. Апатиты; р.т. 8(81555)79389.
E-mail: mayorov@chemy.kolasc.net.ru

УДК 666.3/7

О. А. Сергиевич, И. А. Алексеенко, Е. А. Артемьев

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ ДЛЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Аннотация

На основании обзора литературных данных в области синтеза анортитовых износостойких и самоглазующихся материалов выбрана область опытных составов и представлена характеристика исходных сырьевых компонентов. Определены физико-химические показатели материалов, установлена взаимосвязь между показателями свойств, температурой обжига и количеством добавки. Изучены фазовый состав, структура синтезированных материалов, установлены технологические параметры получения износостойких самоглазующихся материалов оптимального состава.

Ключевые слова:

анортитовая керамика, самоглазование, износостойкость, шероховатость, коэффициент трения.

O. A. Sergievich, I. A. Alekseenko, E. A. Artemiev

CERAMIC MATERIALS WITH INCREASED WEAR-RESISTANCE FOR MACHINE-BUILDING AND LIGHT INDUSTRY

Abstract

Based on the review of literature data in the field of synthesis of anorthite wear-resistant and self-glazing materials, the range of experimental compositions is selected and the characteristics of the raw feed components are presented. The physicochemical parameters of the materials are determined, and the relationship between the properties, firing temperature and the amount of the additive is established. The phase composition and structure of synthesized materials, technological parameters of obtaining wear-resistant self-glazing materials of optimum composition are studied.

Keywords:

anorthite ceramics, self-glazing, wear resistance, roughness, coefficient of friction.

Введение

Ужесточение требований к структуре и свойствам поверхностных слоев стимулировало развитие новых методов их модификации различными видами технологической обработки. Развитие науки о трении и изнашивании твердых тел показало, что в контакте трущихся тел наблюдается их адаптация за счет протекания гаммы физико-химических процессов, при этом создаются специфические поверхностные структуры, реализующие низкий и стабильный коэффициент трения

при высокой износостойкости [1]. Анализ обзора литературы в области синтеза износостойких керамических материалов показал, что основными сырьевыми компонентами являются оксиды алюминия и стабилизированного циркония [2, 3]. Полученные керамические материалы характеризуются мелкокристаллической плотной структурой и повышенными прочностными показателями (300–550 МПа) при температуре спекания 1500–1700 °С.

Решение проблемы получения износостойких керамических материалов повышенной прочности с относительно низкой температурой обжига при использовании недефицитного сырья возможно, используя анортитовый материал на основе системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Анортитовая керамика имеет большие перспективы применения и обладает комплексом ценных физико-химических свойств [4, 5].

Для уменьшения коэффициента трения изделия для нитеводителей предлагается покрывать глазурью, но это оказывает существенное влияние на их себестоимость за счет использования дорогостоящих оксидов в составе покрытий и необходимости дополнительных технологических операций по приготовлению и нанесению глазури на изделие. Эффект самоглазурования керамики представлен в работах [6, 7], где в качестве сырьевых компонентов могут быть использованы перлиты, цеолиты и вулканические стекла с добавками щелочесодержащих компонентов, сода, фторид и фосфат натрия.

В этой связи сформулирована основная цель работы, заключающаяся в разработке составов и технологических параметров получения керамических материалов, обладающих высокой прочностью, износостойкостью и способных работать длительное время в условиях истирающих нагрузок.

Материал и методика исследований

В качестве исходных сырьевых материалов использовались глина огнеупорная Веселовского месторождения, песок кварцевый марки ВС–050–1, технический глинозем ГК–2, мел волковысский. Определение общей усадки ($I_{\text{общ}}$, %) опытных образцов производилось согласно ГОСТ 2409–95; плотности, пористости, водопоглощения – по ГОСТ 2409–95; ТКЛР образцов (α , K^{-1}) – по ГОСТ 10978–83; предела прочности при сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$, МПа) – по ГОСТ 4071.1. Микротвердость глазурных покрытий измерялась на приборе Wolpert Wilson Instruments. Коэффициент трения (f) – по ГОСТ 27492–87. Шероховатость поверхности (R) – атомно-силовым микроскопом NT–206 (АСМ).

Рентгенофазовый анализ проводился на установке Brucker (ФРГ) с ионизационной регистрацией рассеянных лучей (излучение $\text{CuK}\alpha$); детектор – счетчик Гейгера. Дифференциально–термический анализ осуществлялся на дилатометре марки ОД–108. Микрондовый анализ проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL.

Результаты и их обсуждение

Для синтеза керамических материалов выбрана система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с областью опытных составов в поле кристаллизации анортита, которая представлена на рисунке 1.

В температурном интервале 1200–1225 °С синтезированы образцы белого цвета с плотным черепком; при 1250 °С они начали оплавляться и приобрели желтоватый оттенок. Общая усадка образцов исследуемых составов изменяется в пределах от 8 до 13 %. Изменения показателей физико-химических свойств синтезированных образцов в исследуемом температурном интервале закономерны:

с увеличением температуры обжига значения показателей кажущейся плотности ($1671\text{--}2511 \text{ кг/м}^3$) увеличиваются вследствие повышения степени спекания, а водопоглощения ($0,2\text{--}21,3 \%$) и открытой пористости ($0,4\text{--}35,6 \%$) уменьшаются. Образец № 4 расплавился, а составы № 1, 7, 9 характеризуются минимальным водопоглощением в связи с тем, что находятся ближе к эвтектической точке на диаграмме состояния.

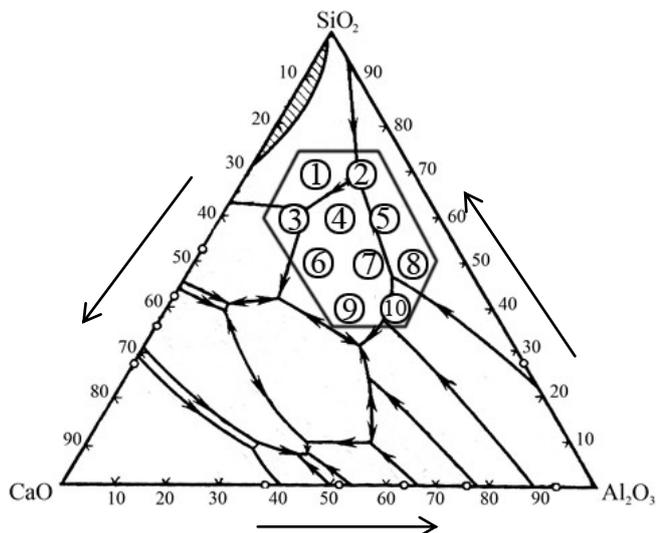


Рисунок 1. – Диаграмма состояния $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ и исходные составы смесей

На рисунке 2 представлена зависимость ТКЛР опытных образцов составов № 1 и 5 от температуры обжига.

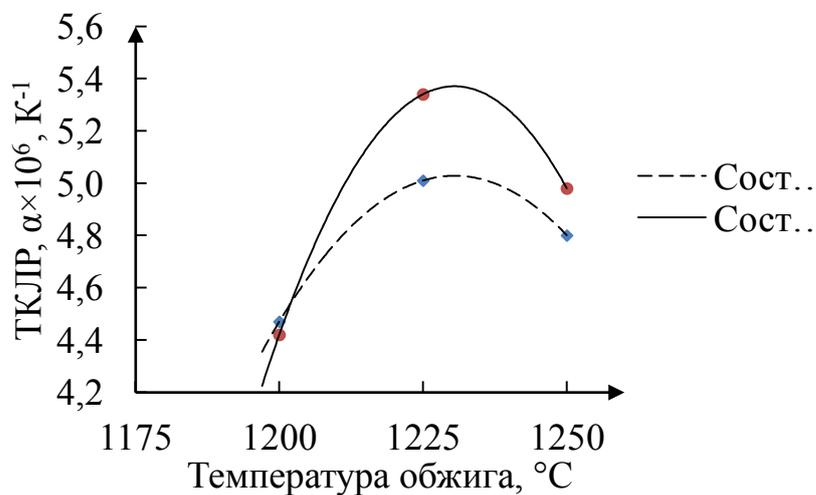


Рисунок 2. – Зависимость ТКЛР опытных образцов № 1 и 5 от температуры обжига

В интервале температур 1200–1225 °С наблюдается рост значений ТКЛР. Это объясняется снижением пористости материала и увеличением содержания кристаллических фаз. Однако в дальнейшем наблюдается падение ТКЛР, что может быть обусловлено увеличением жидкой фазы при спекании, растворением в ней кварца, т.е. происходит обогащение стеклофазы кремнеземом, что способствует снижению термического расширения.

Твердость всех образцов составила 7, что соответствует твердости кварца. Образцы, обожженные при 1225 °С, показали высокие показатели механической прочности при сжатии, составляющие от 222,9 до 269,3 МПа. Основными фазами керамической матрицы являются анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), кристобалит, волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и геленит ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), при этом с ростом температуры обжига до 1225 °С интенсивность дифракционных максимумов анортита и кристобалита возрастает.

На основании комплекса проведенных исследований в качестве керамической матрицы был выбран состав № 1 со следующими характеристиками: температура обжига – 1225 °С; огневая усадка – 10 %; кажущаяся плотность – 2240 кг/м³; водопоглощение – 0,2 %; открытая пористость – 0,4 %; ТКЛР – $5,01 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; прочность при сжатии – 269,3 МПа; фазовый состав: анортит, кристобалит, волластонит, геленит.

С целью получения самоглазующейся поверхности материала в состав керамической массы вводилась щелочная добавка (NaOH) в количестве 6, 8, 10 %, а синтез материалов производился в температурном интервале 1150–1200 °С. Установлено, что оптимальным являлся образец белого цвета с тонким и равномерным глазурным слоем толщиной 50–100 мкм; количество щелочной добавки составило 8 %. Необходимо отметить, что в изделиях, обожженных при температуре 1175 °С, слегка оплавилась края. Для улучшения качества глазурного покрытия дополнительно в состав массы введено 0,2 % буры. В малых количествах борный ангидрид В₂О₃ (составляющая буры) выступает в роли плавня, который имеет свойство придавать блестящий вид изделию и повышать твердость, а также значительно понижать предрасположенность стекловидного покрытия к появлению цека. Образцы, синтезированные при температуре свыше 1170 °С, имели глянцевое глазурное покрытие, а образцы, обожженные при 1200 °С, не сохранили форму. Твердость покрытий по Моосу для всех исследованных образцов составила 6,5–7.

Зависимость изменения прочности при сжатии синтезированных образцов от количества щелочной добавки представлена на рисунке 3.

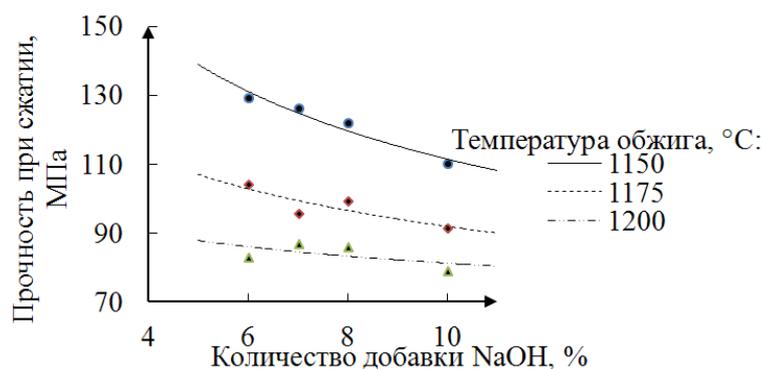


Рисунок 3. – Зависимость прочности при сжатии глазурованных образцов от количества щелочной добавки

Выявлена тенденция к снижению прочности как при увеличении количества самой добавки, так и при возрастании температуры обжига, что обусловлено увеличением содержания стекловидной фазы не только на поверхности, но и по всему объему образцов.

Повышение количества щелочесодержащей добавки от 6 до 10 % резко снижает микротвердость покрытия от 11200 до 6500 МПа в связи с увеличением толщины глазурного слоя и изменением его химического состава. При 10 %-ном содержании добавки качество покрытия более качественное, в то время как образцы с 6 %-ным количеством добавки имели шероховатую и местами непокрытую поверхность.

Исследуемый образец, содержащий 7 % щелочного раствора, 0,2 % буры и обожженный при температуре 1170 °С имеет следующие показатели свойств: прочность при сжатии – 102,7 МПа, микротвердость – 10500 МПа, был выбран в качестве оптимального. Микроструктура образцов керамической матрицы и с самоглазующейся поверхностью исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа и представлена на рисунке 4.

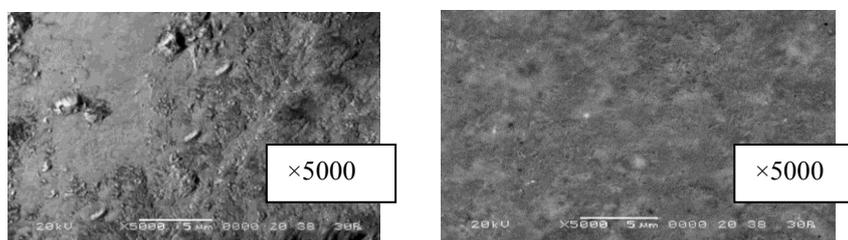


Рисунок 4. – Электронные снимки образцов:

- а) керамической матрицы, обожженной при температуре 1225 °С;
- б) образца, обожженного при 1170 °С и содержащего 7 % щелочной добавки и 0,2 % буры

Определено, что структура керамической матрицы неоднородная; представлена зернами различной формы, предположительно анортита. Структура образца с самоглазующейся поверхностью более однородная и ровная, однако имеются небольшие включения зерен.

Коэффициент трения по стали для образца оптимального состава, синтезированного при температуре 1170 °С и содержащего 7 % щелочной добавки и 0,2 % буры, составил 0,24 по сравнению со стеклом (0,40). Средние значения основных характеристических показателей образцов оптимального состава приведены в таблице.

Таблица. – Характеристика оптимального состава

Свойства и параметры	Величина показателя
Количество и вид добавки, % (сверх 100 %)	20 %-ный водный раствор NaOH – 7; бура – 0,2
Давление прессования, МПа	40
Температура сушки, °С	125
Температура обжига, °С	1170
Кажущаяся плотность матрицы, кг/м ³	2240
Открытая пористость матрицы, %	0,4
Прочность при сжатии, МПа	102,7
Микротвердость, МПа	10800
Среднее отклонение профиля, нм	3,2
Коэффициент трения	0,24
Фазовый состав	Анортит, кристобалит, волластонит, натриевый анортит

Выводы

Таким образом, разработан состав износостойких керамических материалов с самоглазурующей поверхностью и рациональные технологические параметры их получения, которые могут быть рекомендованы для изготовления установочных изделий (нитеводители для волокна, фильтры для протяжки различных нитей из расплава, стальной и алюминиевой проволоки, фрикционные кольца, диски и др.).

Благодарности

Выражается признательность научному руководителю к.т.н., доценту кафедры технологии стекла и керамики Евгении Михайловне Дятловой за помощь в проведении исследований и подготовке статьи.

Литература

1. Белый А.В. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев / А.В. Белый, Г.Д. Карпенко, Н.К. Мышкин. М.:Машиностроение, 1991. 208 с.
2. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е.С. Лукин, Н.А. Попова, Н.А. Макаров [и др.]// Конструкции из композиционных материалов. 2007. № 1. С. 3–13.
3. Алисин В.В. Влияние химического состава и условий синтеза наноструктурированных кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония на трибологические характеристики / В.В. Алисин, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова // Керамика и композиционные материалы: доклады VI Всероссийской научной конференции, 25–28 июня 2007 г. Сыктывкар. С. 349–350.
4. Тихоненко В.В. Упрочняющие технологии формирования износостойких поверхностных слоев / В.В. Тихоненко, А.М. Шкилько // Фізична інженерія поверхні. 2011. Т. 9. № 3. С. 237–243.
5. Головин Е.П. Электрофизические характеристики аноритовой керамики, синтезированной из огнеупорной глины и каолина / Е.П. Головин, Б.А. Кухтин, Н.В. Федоров, Д.В. Пирогов // Тезисы VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», 14–15 мая 2007 г. Томск. С. 20–21.
6. Меркин А.П. Производство самоглазурующихся керамических плиток / А.П. Меркин, Н.А. Николаенко, М.А. Шенкао // Стекло и керамика. 1991. № 3. С. 11–12.
7. Меркин А.П. Самоглазурующиеся керамические плитки на основе кислых вулканических стекол / А.П. Меркин, В.И. Наназшвили // Стекло и керамика. 1987. № 12. С. 18–19.

Сведения об авторах

Сергиевич Ольга Александровна,

научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики (ТСиК) БГТУ,
e-mail: topochka.83@mail.ru

Алексеев Игорь Александрович,

аспирант кафедры физической и коллоидной химии БГТУ

Артемьев Евгений Александрович,

студент кафедры ТСиК БГТУ

Дятлова Евгения Михайловна,

к.т.н., доцент, доцент кафедры ТСиК БГТУ, e-mail: keramika@belstu.by

УДК 544.4

П. В. Ситник

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОДИФТОРИДНОЙ ОБРАБОТКИ ГРАФИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Аннотация

Изучена кинетика процесса гидродифторидной обработки графитового концентрата в изотермических условиях при температурах 80, 110, 140 и 170°C. Установлена зависимость степени превращения от времени фторирования при разных температурах. Сделан вывод, что процесс гидродифторидной обработки графитового концентрата протекает в диффузионной области и удовлетворительно описывается моделями Ерофеева, геометрической и Тамана.

Ключевые слова:

графитовый концентрат, фторирование, топохимия, гидродифторид аммония.

P. V. Sitnik

STUDY OF THE HYDRODIFLUORIDE TREATMENT PROCESS OF GRAPHITE CONCENTRATE

Abstract

The kinetics of the hydrodifluoride treatment of graphite concentrate under isothermal conditions at temperatures of 80, 110, 140 and 170°C has been studied. The dependence of the degree of conversion on the fluorination time at different temperatures is established. It is concluded that the process of hydrodifluoride treatment of graphite concentrate proceeds in the diffusion region and is satisfactorily described by the models of Erofeev, geometric and Taman.

Keywords:

graphite concentrate, fluorination, topochemistry, ammonium hydrodifluoride.

Малозольный кристаллический графит широко используется в различных отраслях промышленности. В металлургии графит служит добавкой для увеличения огнеупорных свойств материала. Благодаря высокой электропроводности, пластичности и механической прочности в электротехнике графит идет на получение гальванических элементов, электродов, щелочных аккумуляторов и т.п. Высококачественный графит используется в качестве замедлителя ядерных реакций в атомных котлах, применяется в реактивной технике, где идет на изготовления лопастных турбин и ракет, используется для получения коллоидного графита, окисленного и терморасширенного графита [1].

Условия применения диктуют требования к чистоте и кристаллической структуре графита. В графитах природного происхождения всегда присутствуют примеси. Основными минералами, сопутствующими графитовым рудам, являются слюды, алюмосиликаты, кварц, оксиды железа, рутил, кальцит и др. Методы очистки графита можно разделить на химические методы и термическое и газотермическое рафинирование.

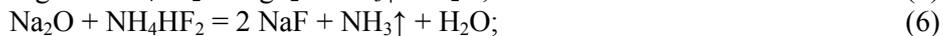
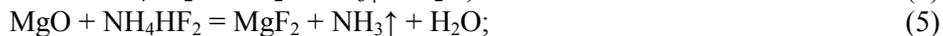
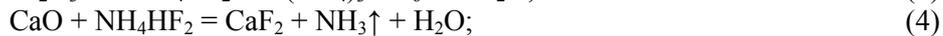
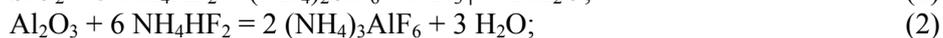
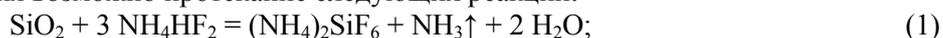
Термическая очистка является самым распространенным способом, несмотря на то, что процессы рафинирования являются очень энергоемкими, поскольку проводятся при температуре 2500-3000°C [2]. Химическая очистка подразумевает спекание порошка графита с водным раствором щелочного

агента, последующую промывку водой и разбавленной кислотой [3]. Для получения высококачественного графита используют комбинированные способы и многостадийную очистку. Для снижения энергоемкости процесса и упрощения аппаратной схемы в работе [4] был предложен способ очистки графита путем химической обработки высокоуглеродистого сырья гидрофторидом аммония.

Целью данного исследования является изучение кинетики процесса гидрофторидной обработки графитового концентрата.

Для исследований была выбрана партия графитового концентрата, полученного путем обогащения природного графита флотационным методом, содержащая (масс. %) SiO_2 – 3.8, Al_2O_3 – 1.4, Fe_2O_3 – 0.72, CaO – 0.32, MgO – 0.18, Na_2O – 1.0 и K_2O – 0.37.

Исследование показало, что при фторировании графитового концентрата гидрофторидом аммония при комнатной температуре уже на следующий день в рентгенограмме продукта взаимодействия появляются рефлексы $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а через 7 дней – рефлексы $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Таким образом, химическая обработка графитового концентрата гидрофторидом аммония протекает с взаимодействием элементов-примесей концентрата с NH_4HF_2 с образованием комплексных или простых фторидов, и, исходя их химического состава концентрата, при его обработке гидрофторидом аммония возможно протекание следующих реакций:



Из приведенных уравнений видно, что контроль за степенью прохождения реакции можно осуществлять по количеству выделившегося аммиака или по массе образующихся при взаимодействии солей. Следует отметить, что образующиеся при фторировании графитового концентрата комплексные фтораммониевые соли и простые фториды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, и массу их легко определить при упаривании до сухих солей фильтратов, полученных при водном выщелачивании профторированного концентрата.

Изучение кинетики процесса гидрофторидной обработки графитового концентрата проводили в изотермических условиях при температурах 80, 110, 140 и 170°C. Рассчитанное из уравнений (1)-(7) количество NH_4HF_2 для равномерного распределения и плотного контакта с концентратом растворяли в полиэтиленовой емкости в 20 мл H_2O , полученный раствор приливали к 10 г графита в стеклоуглеродном тигле, и перемешивали до получения однородной массы. Реакционную смесь готовили непосредственно перед опытом. Образец устанавливали в нагретую до заданной температуры печь. Отсчет времени начинали с момента установления образца в печь.

Исследование показало, что при температуре ниже 100°C значительная часть выделяющегося аммиака растворяется в воде, присутствующей в реакционной смеси, что не позволяет достоверно судить о полноте реакции. Поэтому степень превращения определяли по массе образующихся растворимых

солей. Для этого в печь ставили сразу 6 образцов, которые выдерживали 15, 30, 45, 60 мин, 1,5 и 2 ч. Полученный продукт выщелачивали путем 4-кратного растворения его в 100 мл воды в течение 15 мин и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента». Фильтраты объединяли и выпаривали до сухих солей, остаток взвешивали. Степень протекания реакции фторирования оценивали из сравнения массы сухого остатка с расчетными данными, полученными из уравнений реакций (1)-(7) с учетом содержания приведенных сопутствующих компонентов-примесей в графите. На основании полученных результатов была установлена зависимость степени превращения от времени фторирования при разных температурах (рис 1).

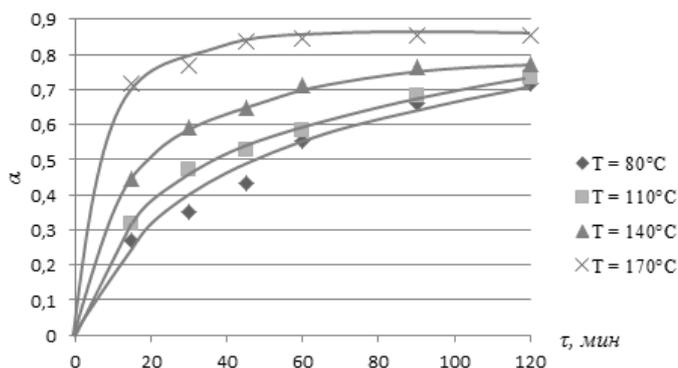


Рисунок 1 –Зависимость степени превращения от времени

На полученной зависимости виден характерный перегиб кривых, показывающий изменение механизма реакции, связанное с переходом трехфазной системы (Т, Ж, Г) в двухфазную (Т, Г). Исследуемая реакция топохимическая, поэтому были рассмотрены наиболее распространенные модели: степенная, геометрическая, Ерофеева, Гинстлинга-Броунштейна и Тамана.

В моделях зародышеобразования лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия является образование зародышей продукта на активных центрах или их рост. Характерным для процесса зародышеобразования является определенный период, в течение которого происходит только поверхностная химическая реакция инициирования, в это время не возникает никаких зародышей, то есть скорость образования зародышей равна нулю, а затем, начиная с момента образования зародышей, наблюдается резкое ускорение зародышеобразования. К моделям зародышеобразования относят степенную и Ерофеева.

Степенной закон реализуется по механизму Багдасарьяна, согласно которому зародыши начинают расти лишь тогда, когда количество атомов продукта в них достигнет определенной величины. Применимость данной модели к исследуемой системе представлена на рис 2.

Экспоненциальное возрастание функциональной зависимости $\ln(\alpha) = f[\ln(\tau)]$, позволяет сделать вывод о неприменимости степенной модели к исследуемому процессу взаимодействию.

Модель Ерофеева описывает многостадийное зародышеобразование, происходящее в результате роста сферических ядер, число которых увеличивается с постоянной скоростью, с учетом их перекрывания. Применимость данной модели к исследуемой системе представлена на рис 3.

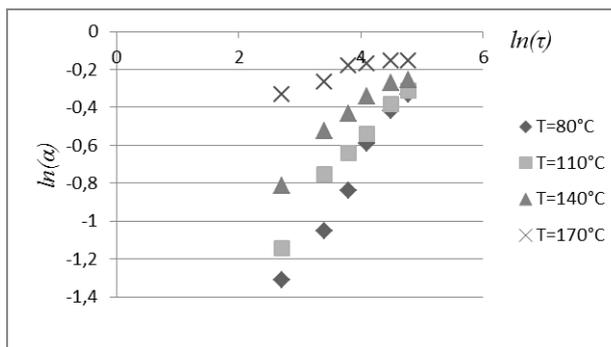


Рисунок 2–Линеаризация степенной модели

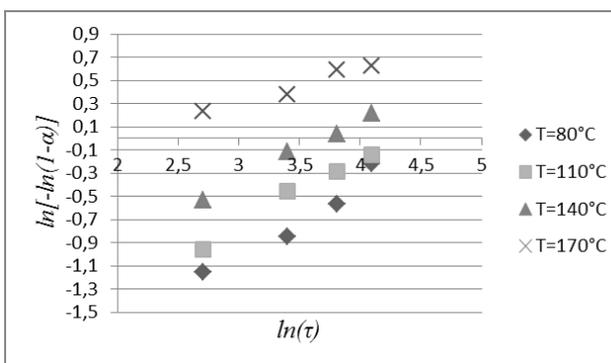


Рисунок 3–Линеаризация уравнения Ерофеева

Из приведенного рисунка видно, что зависимость возрастает линейно с допустимым разбросом точек. Это позволяет говорить о возможной применимости модели к исследуемому процессу взаимодействия.

Для геометрической модели характерно мгновенное зародышеобразование, при котором скорость реакции пропорциональна поверхности непрореагировавшего реагента и контролируется на границе раздела фаз. Применимость геометрической модели к рассматриваемому кинетическому исследованию показана на рис. 4.

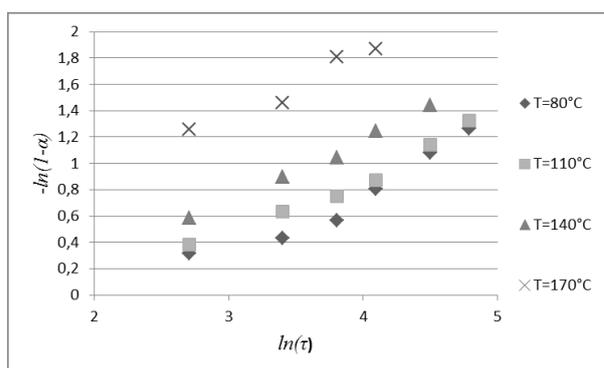


Рисунок 4–Линеаризация геометрической модели

Видно, что линейаризация геометрической модели дает положительный результат. Поэтому процесс взаимодействия гидродифторида аммония с графитовым концентратом не исключает возможности применения такого механизма.

Модели Гинстлинга-Броунштейна и Тамана являются диффузионными. Данные модели лимитируются продвижением реагента к границе раздела фаз или отводом продуктов реакции из нее. Первая модель описывает систему с постоянным коэффициентом диффузии, а вторая учитывает изменение коэффициента диффузии со временем. Возможность применения модели Гинстлинга-Броунштейна к анализируемой системе показана на рис. 5.

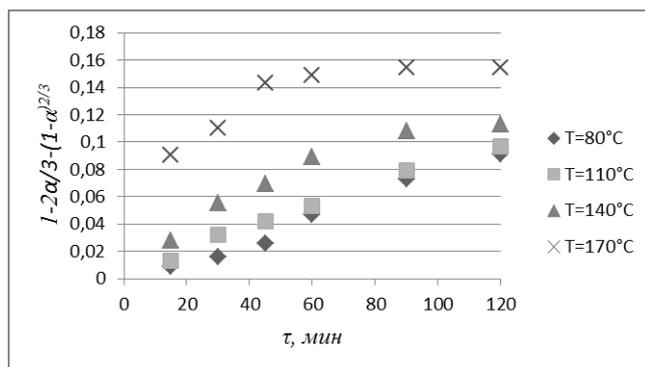


Рисунок 5 – Линейаризация модели Гинстлинга-Броунштейна

Из приведенного рисунка видно, что функциональная зависимость $F(\alpha) = f(\tau)$ возрастает логарифмически, что говорит о неприменимости данной модели к анализируемой системе.

На рис. 6 представлена обработка полученных результатов по модели Тамана.

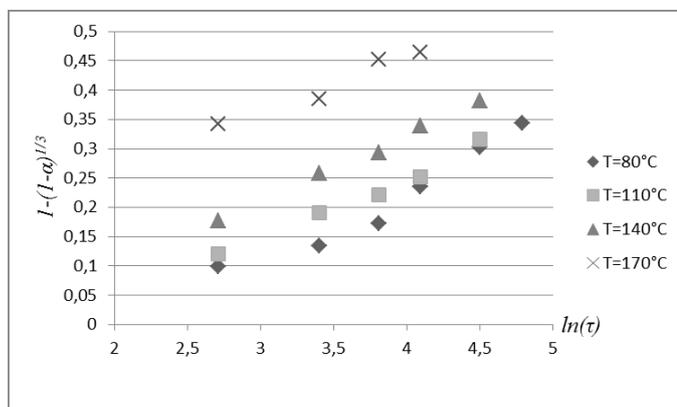


Рисунок 6 – Линейаризация модели Тамана.

Из приведенного рисунка видно, что все точки ложатся на прямую, что указывает на возможность применения данной модели к исследуемой системе.

На основании полученных экспериментальных данных были выполнены расчеты энергии активации и констант скоростей реакций гидродифторидной обработки графитового концентрата. Основные кинетические параметры определяли из уравнения Аррениуса. Для этого строили функциональные зависимости $f(1/T) = \ln(k)$, где: $T(K)$ - температура процесса, k - коэффициент топохимической реакции, который определяли по угловому коэффициенту соответствующей прямой. Определение энергии активации показало, что модели Тамана и геометрическая не описывают процесс фторирования примесей графитового концентрата гидродифторидом аммония, так как точки функции $f(1/T) = \ln(k)$ не ложатся на прямую. Результаты обработки данных по уравнению Ерофеева представлен на рис. 7.

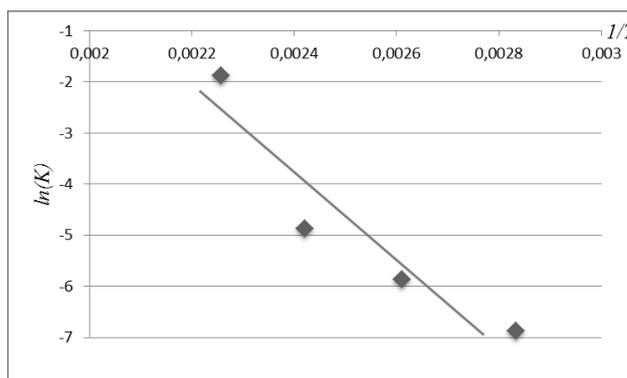


Рисунок 7 - Определение энергии активации по модели Ерофеева.

Видно, что полученные точки лежат на прямой, что позволяет рассчитать значение энергии активации процесса, как произведение универсальной газовой постоянной на тангенс угла наклона кривой $f(1/T) = \ln(k)$. В таблице приведены рассчитанные значения констант скоростей реакции взаимодействия при различных температурах и энергии активации процесса гидродифторидной обработки графитового концентрата.

Таблица – Основные кинетические параметры

Температура, °С	k – константа скорости [мин^{-1}]	$E_{\text{акт}}$ - энергия активации [кДж/моль]
80	0,001	37,350
110	0,003	
140	0,008	
170	0,152	

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс гидродифторидной обработки графитового концентрата протекает в диффузионной области и удовлетворительно описывается моделями Ерофеева, геометрической и Тамана. Анализ изменения констант скоростей показывает, что при обработке графитового концентрата гидродифторидом аммония скорость фторирования элементов-примесей концентрата зависит от температуры проведения процесса, при этом в расплаве фторирующего реагента ($t_{\text{пл.}} \text{NH}_4\text{HF}_2 = 126,2^\circ\text{C}$) скорость взаимодействия резко увеличивается. Невысокое значение энергии активации позволяет проводить химическую очистку графитового концентрата путем обработки гидродифторидом аммония при невысоких температурах.

Литература

1. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.
2. Пат. №2427531 РФ, МПК С01В 31/04 (2006.01). Способ получения графита высокой чистоты / Годунов И.А., Сорокина Н.Е., Селезнев А.Н. и др.; Ин-т новых углеродных материалов и технологий (ЗАО). -№2010104532/05; заявл. 10.02.10; опубл. 27.08.2011, Бюл. №24.
3. А. с. № 1599303 СССР, МКИ⁵ С01В 31/04. Способ получения малозольного графита / Харитонов Г.М. Хавин В.Я., Романюха А.М. и др.; Всесоюз. научно-исследоват. ин-т нерудных строительных материалов и гидромеханизации. - №4427843/23-26; заявл. 19.05.88; опубл. 15.10.1990, Бюл. № 38.
4. Пат. 2602124 РФ, МПК С01В 31/04 (2006.01). Способ очистки зольного графита / Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А. и др.; Ин-т химии ДВО РАН. - №2015135112/05; заявл. 19.08.15; опубл. 10.11.16, Бюл. № 31.

Сведения об авторе

Ситник Павел Валентинович,

ассистент базовой кафедры химических и ресурсосберегающих технологий
Дальневосточного федерального университета, г. Владивосток.
Эл. почта: Sitnik.pavel@mail.ru

УДК 543.05+546.9

А. Ю. Соколов, А. А. Широкая, С. В. Дрогобужская

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ВОЛОКНОМ ФИБАН А-5

Аннотация

В данной работе рассматривается метод сорбционного извлечения платиновых металлов. В качестве сорбента использовано полиакрилонитрильное волокно ФИБАН А-5. Изучены равновесия в системах ФИБАН А-5 – хлоридно-сульфатный раствор, ФИБАН А-5 – хлоридно-нитратный раствор, влияние УФ-излучения на сорбционное извлечение платиновых металлов.

Ключевые слова:

сорбционное извлечение, полиакрилонитрильное волокно, ФИБАН А-5, платиновые металлы.

A. Yu. Sokolov, A. A. Shirokaya, S. V. Drogobuzhskaya

THE STUDY OF THE INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON SORPTION EXTRACTION OF PLATINUM METALS BY THE FIBER FIBAN A-5

Abstract

In this paper, the method of sorption extraction of platinum is considered. Polyacrylonitrile fiber FIBAN A-5 is used as the sorbent. Equilibriums in FIBAN A-5 – chloride-sulfate solution, FIBAN A-5 – chloride-nitrate solution systems, influence of UV-radiation on sorption extraction of platinum metals were studied.

Keywords:

sorption extraction, polyacrylonitrile fibers, FIBAN A-5, platinum metals.

Введение

Платиновые металлы (ПМ) - рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина - в ряду редких металлов имеют особое значение. Специфика и уникальность их физических и химических свойств делают ПМ незаменимыми практически во всех сферах деятельности человека. Их практически невозможно заменить в электронике, радио- и электротехнике, химической и нефтеперерабатывающей отраслях, приборостроении, атомной и ракетной технике. Поэтому неудивительно, что потребность в ПМ в мире увеличивается ежегодно в среднем на 10 % [1].

В связи с постоянно увеличивающимся спросом на платиновые металлы возникает вопрос об увеличении их промышленного производства. Но, так как ресурсы нашей планеты ограничены, а содержание ПМ не так велико, крайне затруднительно наращивать темпы получения столь ценного продукта из природных источников. Это может означать лишь необходимость изыскания новых возможных источников платиновых металлов, которыми вполне могут стать отходы промышленного производства - хвосты обогащения и переработки руд. Но для получения ПМ из отходов необходимо решить проблему их переработки и последующего извлечения платиновых металлов.

Существует немало способов извлечения ПМ (экстракция, сорбция, электролиз, осаждение и др.), среди которых, наиболее перспективным является сорбционное извлечение. Сорбция, по сравнению с иными методами, обладает высокой эффективностью и селективностью извлечения, простотой выполнения, совместимостью с последующими методами определения. Благодаря вышеперечисленным достоинствам сорбционные методы разделения и концентрирования широко применяются при анализе материалов, содержащих платиновые металлы [2].

Для извлечения ионов металлов из растворов (в том числе, и платиновых металлов) часто используют комплексообразующие сорбенты. Сорбция в таких системах крайне эффективна, если твёрдофазные соединения металлов устойчивы и образуются с высокой скоростью. В процессе сорбции ионов металла сорбенты выступают в качестве лигандов, гетероатомы которого заполняют координационную сферу металла [3].

Для сорбции платиновых металлов привлекают внимание волокнистые иониты в качестве сорбентов. Основными их преимуществами над гранулированными сорбентами, которые определяют перспективы их применения, являются малый диаметр волокна, высокая степень однородности по толщине и возможность изготовления и применения не только в виде мелко нарезанных волокон, но и различных текстильных форм: штапельное волокно, нетканые материалы, нити и др. Благодаря малому диаметру волокна скорость ионного обмена, сорбции и десорбции на один-два порядка выше, нежели у гранулированных сорбентов. Высоким потенциалом для сорбционного извлечения обладают волокна, полученные в процессе химической модификации. Полиакрилонитрильные волокна являются ярким примером данного типа сорбентов [4].

Материал и методика исследований

Исследуемый сорбент синтезирован в Институте физико-органической химии Национальной Академии Наук Беларуси, представляет собой материал с амино- и карбоксильными группами различной силы ($N(CH_3)_2$, $=NH$ и $-COOH$) емкостью 4.2 и 0.5 мг-экв/г соответственно. ФИБАН – штапельное, нетканое иглопробивное полотно с поверхностной плотностью от 0.3 до 10 кг/м², обладает

стойкостью к агрессивным средам и органическим растворителям [5]. Для уточнения наличия данных функциональных был снят ИК- спектр волокна с помощью спектрофотометра Nicolet 6700 (Thermo scientific, США).

В процессе подготовки волокна к работе его переводили в хлоридную форму и отмывали дистиллированной водой от избытка кислоты до pH 3-3.5. Сорбцию проводили в статических условиях при комнатной и повышенной температуре (~70°C). В процессе сорбции исследуемые системы перемешивали с помощью лабораторного вибросмесителя 358 S (Elrap, Польша) и устройства LS 110 (LOIP, Россия) с платформой, способной нагревать образцы до 100°C. Процесс десорбции проводили царской водкой в статических условиях при нагревании.

Для изучения влияния серной и азотной кислоты на извлечение ПМ из модельных растворов, использовали хлоридные растворы Ru(IV), Rh(III), Pd(II), Os(IV), Ir(IV), Pt(IV) с исходной концентрацией 100 мкг/л. Навеску исследуемого сорбента массой 0,1 г помещали в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляли 20 мл дистиллированной воды, перемешивали систему в течение 30 мин. Полученный раствор отделяли от волокна для определения pH равновесного раствора. Если значения pH лежали в интервале 3.0-3.5, то волокно использовали в дальнейшей работе, иначе процедуру повторяли.

В ходе работы варьировали концентрации соляной и серной кислот. Для этого в мерные колбы вместимостью 25 мл приливали по 1 мл исходного раствора каждого ПМ, добавляли определённые объёмы серной или азотной кислот и доводили объём до метки 3 М соляной кислотой или водой. Растворы переносили в конические колбы с сорбентом и проводили сорбцию в течение 2 часов при комнатной и повышенной (70°C) температуре. По окончании сорбции полученный раствор переводили в мерные колбы вместимостью 50 мл и доводили до метки 3 М соляной кислотой. Концентрацию ПМ определяли методом масс-спектрометрии на приборе ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США).

Для определения влияния УФ- излучения в мерные колбы вместимостью 25 мл приливали по 1 мл исходного раствора каждого ПМ, доводили объём до метки дистиллированной водой. Полученные растворы переводили в конические колбы вместимостью 50 мл и проводили изменение pH растворов до значений ~1.0 и 3.0. В полученные растворы помещали подготовленное волокно массой 0,1 г и проводили процесс сорбции под действием УФ- излучения и без него. Эксперимент проводили при комнатной температуре в статических условиях. Диапазон излучения - 300-400 нм.

Результаты и их обсуждение

ИК- спектр волокна представлен на рисунке 1. Как видно, функциональные группы, заявленные производителем, совпадают с экспериментально определёнными.

При изучении влияния серной кислоты были исследованы системы при варьировании концентрации H₂SO₄ 0.5; 1.0; 2.0 и 3.0 моль/л и постоянной концентрации соляной кислоты (0.5; 1.0 и 3.0 моль/л) при комнатной температуре и 70°C. В таблице 1 представлены условия для получения максимальной степени извлечения платиновых металлов волокном ФИБАН А-5 из соляно-серноокислых растворов. Повышение температуры для родия и рутения способствует увеличению степени извлечения, увеличение концентрации серной кислоты способствует извлечению родия и рутения, а извлечение иридия максимально при концентрации соляной кислоты 3.0 моль/л. Варьируя данные условия, можно добиться преимущественного извлечения тех или иных элементов, либо всех ПМ.

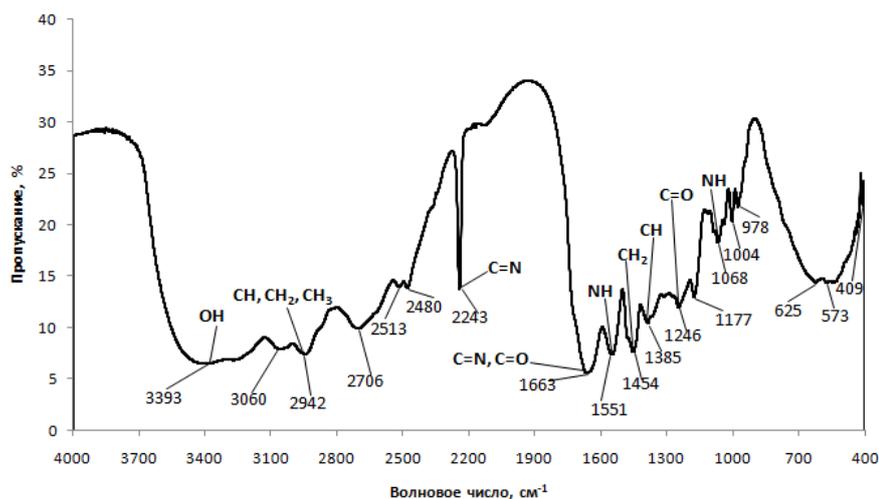


Рисунок 1- ИК- спектр волокнистого сорбента ФИБАН А-5

Из полученных данных можно заключить, что платина, осмий, иридий лучше извлекаются при малых концентрациях исследуемых кислот, а рутений, родий, и иридий - при высоких.

Таблица 1-Условия максимального извлечения ПМ из соляно-сернокислых растворов

ПМ	C (HCl), M	C (H ₂ SO ₄), M	Степень извлечения, %	
			20°C	70°C
Ru	1.0	3.0	62	80
Rh	0.5	3.0	54	70
Pd	1.0	0.5	58	51
Pt	1.0	0.5	59	53
Os	1.0	0.5	82	74
Ir	3.0	0.5	91	86

Несколько иная картина наблюдается при сорбции из соляно-азотнокислых растворов (таблица 2). Повышение температуры способствует извлечению родия и иридия, но снижает степень извлечения палладия. Сорбция всех металлов максимальна при концентрации соляной кислоты 0.5 моль/л и азотной кислоты 0.5 моль/л, степень извлечения палладия и осмия достигает 90 %.

Таблица 2-Условия максимальной степени извлечения ПМ из соляно-азотнокислых растворов

ПМ	C(HCl), M	C(HNO ₃), M	Степень извлечения, %	
			20°C	70°C
Ru	0.5	0.5	76	75
Rh	0.5	0.5	78	84
Pd	0.5	0.5	91	83
Pt	0.5	0.5	73	73
Os	0.5	0.5	89	90
Ir	0.5	0.5	72	85

Оптимизировать сорбционные процессы возможно не только за счет температурного воздействия, в ряде случаев используют облучение систем СВЧ, ультразвуком, УФ-диапазоном. Методика эксперимента по изучению влияния ультрафиолетового излучения на процесс сорбции ФИБАН А-5 описана выше, полученные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3- Влияние УФ- излучения на степень извлечения платиновых металлов

Условия	УФ - облучение		без УФ - облучения	
	0.96	3.01	1.06	3.02
рН раствора				
ПМ	Степень извлечения, %			
Ru	78	92	78	94
Rh	77	74	77	75
Pd	87	100	86	100
Os	94	94	95	95
Ir	84	81	87	85
Pt	85	87	89	91

Из полученных результатов видно, что УФ- облучение практически не влияет на степень извлечения платиновых металлов. Стоит отметить, что при более высоком рН раствора (около 3.0) степень извлечения выше у рутения, палладия и платины; при более низком рН (около 1.0) - у родия и иридия; на степень извлечения осмия изменение рН не влияет. Эти различия могут объясняться особенностями в физико-химических свойствах платиновых металлов.

Выводы

В ходе работы было определено влияние концентраций соляной, серной и азотной кислот в системах ФИБАН А-5 - соляно-серноокислый раствор ПМ и ФИБАН А-5 - соляно-азотноокислый раствор ПМ, а также влияние температуры на извлечение платиновых металлов в данных системах. Выявлены наиболее оптимальные условия сорбционного извлечения. Установлено, что ближнее УФ-излучение практически не влияет на сорбционное извлечение ПМ сорбентом ФИБАН А-5 из хлоридных растворов. Волокно пригодно для извлечения платиновых металлов из растворов сложного состава.

Литература

1. Борбат В.Ф., Шиндлер А.А. Химия и химическая технология металлов платиновой группы. Омск: Изд-во Ом. гос. ун-та. 2008. 176 с.
2. Аналитическая химия металлов платиновой группы /Ред. Ю.А. Золотов и др. М.: 2003. 592 с.
3. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа. //Успехи химии. 2005. 74. №1. С. 41-66.
4. Филиппович С.Д., Акулич З.И., Шункевич А.А., Грачек В.И. Новые волокнистые аниониты на основе полиакрилонитрильных волокон //Вести национальной академии наук Беларуси. 2014. № 2. С. 81-85.
5. Дрогобужская С.В., Соловьёв С.А., Широкая А.А., Касиков А.Г. Сорбционное извлечение платиновых металлов полиакрилонитрильными волокнами ФИБАН //Труды КНЦ. 2015. Т.31. № 5. С. 326-329.

Сведения об авторах

Соколов Артем Юрьевич,
Мурманский государственный технический университет, студент IV курса
sokolovartyom@yandex.ru

Широкая Анна Александровна,
аспирант, младший научный сотрудник, ИХТРЭМС КНЦ РАН, serenity.ksc@mail.ru

Дрогобужская Светлана Витальевна,
кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник ИХРЭМС КНЦ РАН,
Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

УДК: 541.183:546.82-31

П. А. Солодкая, М. Л. Беликов, Т. А. Седнева

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

Аннотация

Определены точки нулевого заряда легированного и нелегированного кобальтом диоксида титана. Изучена адсорбционная способность Co- легированного диоксида титана относительно ферроина и метиленового синего.

Ключевые слова:

диоксид титана, кобальт, легирование, адсорбционные свойства.

P. A. Solodkaya, M. L. Belikov, T. A. Sedneva

STUDY OF ADSORPTION PROPERTIES OF PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE TITANIUM DIOXIDE DOPED WITH COBALT

Abstract

The points of zero charge of doped and undoped cobalt titanium dioxide are determined. The adsorption capacity of Co-doped titanium dioxide with respect to ferrin and methylene blue was studied.

Keywords:

titanium dioxide, cobalt, alloying, adsorption properties.

Адсорбция является первичным и необходимым процессом при фотокаталитическом разрушении органических веществ диоксидом титана, в том числе, легированного различными катионами иновалентных металлов.

Ранее была изучена сорбционная емкость и фотокаталитическая активность (ФКА) оксидных нанокмозитов на основе титана и кобальта [1, 2]. Исходя из полученных данных, решено остановиться на более подробном изучении образцов, прокалённых при 600°C и легированных 5 и 30% Co, поскольку при этом появляются четко выраженные кристаллические фазы (рис. 1) с сохранением высокой удельной поверхности, а также данные образцы обладают наиболее выраженной адсорбционной способностью (рис. 2) и, как следствие, фотокаталитической активностью.

Цель данной работы заключалась в определении рН точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) синтезированных порошков диоксида титана [3], а также изучения зависимости их адсорбционных свойств относительно ферроина и метиленового синего от рН раствора.

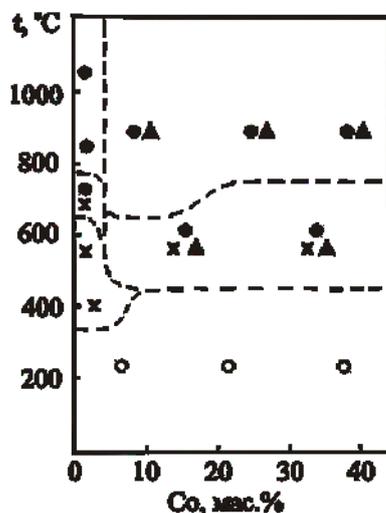


Рис. 1. Фазовый состав Со-легированных порошков TiO_2 , обработанных при температурах до 1150°C ; фазы: \circ – рентгено-аморфная, x – анатаз, \bullet – рутил, \blacktriangle – CoTiO_3 .

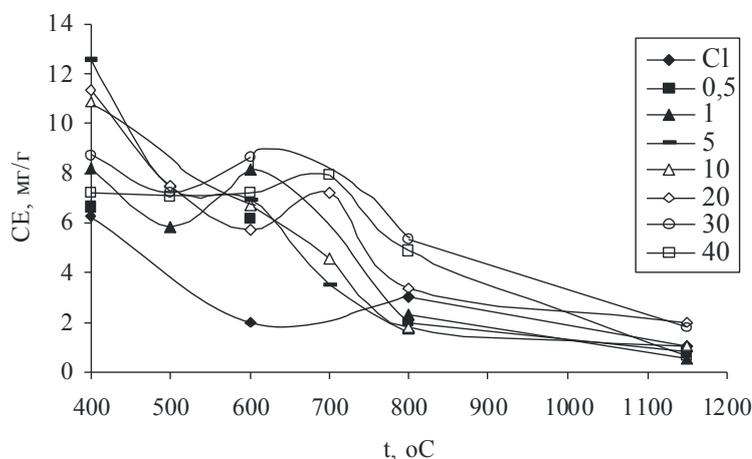


Рис. 2. Зависимость сорбции ферроина (CE, мг/г) на Со-модифицированном TiO_2 от степени легирования и температуры прокаливания ($t, ^\circ\text{C}$). Содержание $\text{Co, масс.}\%$: 0; 0,5; 1; 5; 10; 20; 30; 40.

В работе [4] установлено, что величина адсорбции ионов зависит от рН и предложены оптимальные значения рН для адсорбции ионов и ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) на поверхности диоксида титана. Показано, что при значениях рН меньше рН_{тнз}, поверхность диоксида титана имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции ионов водорода; при рН больше рН_{тнз}, поверхность заряжена отрицательно. Адсорбция катионов происходит при значениях рН больших, чем рН_{тнз}, а адсорбция анионов, при меньших значениях.

Для определения рН_{тнз} использовали метод статических точек Ахмеда-Максимова [5].

Образцы диоксида титана (чистого или легированного) отсеивали через сито с размером ячейки 0,2 мм, затем при необходимости, отмывали дистиллированной водой до постоянных значений рН. Все образцы были прокалены на воздухе при 600°C. Масса навески каждого образца для одного измерения составляла 0,2 г.

В качестве электролитов использовали растворы NaCl с концентрацией 0,01, 0,1 и 1 М. В стаканчики для измерения рН помещали по 50 мл исходного раствора электролита и путем добавления небольших количеств разбавленных растворов кислоты (с одноименным ионом) или щелочи, создавали в них рН от 5 до рН 10. Для каждой концентрации ионного фона брали по 8 точек.

К приготовленным растворам последовательно добавляли навески синтезированных порошков. Суспензии перемешивали в течение 3 мин, после чего измеряли в них значения рН. Полученные результаты заносили в таблицы (1-3), отображенные на рисунках 3-5.

Данные по определению рН_{тнз} для синтезированного нами нелегированного диоксида титана (табл. 1, рис. 3) не противоречат данным полученным в статьях [4,6]. Для образцов диоксида титана легированных кобальтом, наблюдается смещение рН_{тнз} в щелочную область. При этом степень легирования кобальтом (5% или 30%) не оказывает существенного влияния на изменение рН_{тнз}, что может быть связано с действием самого легирующего агента, а не его количеством.

Таблица 1. Определение рН_{тнз} не легированного диоксида титана

рН раствора	5.22	5.91	6.54	7.26	7.95	8.70	9.38	10
0.01M								
рН суспензии	6.18	6.34	6.48	6.90	7.45	7.96	8.32	8.55
$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{сусп}} - \text{pH}_{\text{р-ра}}$	0.96	0.43	-0.06	-0.36	-0.5	-0.74	-1.06	-1.45
0.1M								
рН суспензии	6.27	6.34	6.53	6.94	7.30	7.42	7.26	8.56
$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{сусп}} - \text{pH}_{\text{р-ра}}$	1.01	0.42	-0.12	-0.38	-0.72	-1.25	-2.1	-1.39
0.1M								
рН суспензии	6.07	6.15	6.30	6.85	7.14	7.35	7.04	8.05
$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{сусп}} - \text{pH}_{\text{р-ра}}$	0.81	0.22	-0.38	-0.44	-0.88	-1.36	-2.36	-1.93

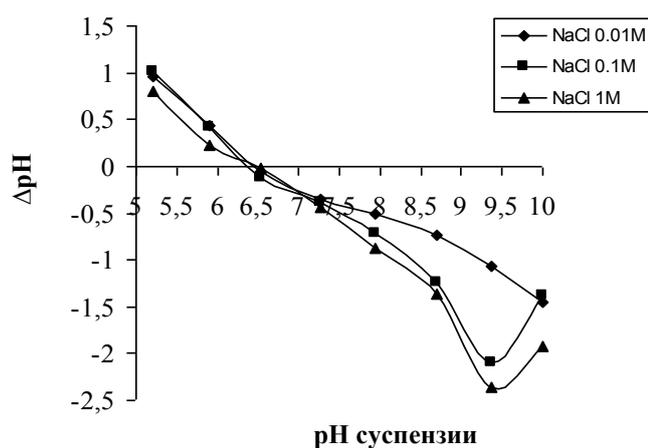


Рис. 3. Зависимость pH суспензии от ΔpH. Определение $pH_{ТНЗ}$ не легированного диоксида титана (прокаленный при 600°C).

Таблица 2. Определение $pH_{ТНЗ}$ диоксида титана, легированного Со (5%)

pH раствора	5.2	5.82	6.6	7.33	8	8.7	9.38	10.14
0.01M								
pH суспензии	7.42	7.44	7.50	7.63	7.86	8	8.40	9.50
$\Delta pH = pH_{свсп} - pH_{p-ра}$	2.22	1.62	0.9	0.3	-0.14	-1.7	-0.98	-0.64
0.1M								
pH суспензии	7.30	7.50	7.64	7.70	7.58	7.77	8.55	9.32
$\Delta pH = pH_{свсп} - pH_{p-ра}$	2.32	1.65	1.02	0.44	-0.42	-0.95	-0.83	-0.64
0.1M								
pH суспензии	7.36	7.35	7.50	7.53	7.63	7.86	8.44	9.32
$\Delta pH = pH_{свсп} - pH_{p-ра}$	2.31	1.4	1	0.3	-0.29	-0.86	-0.98	-0.7

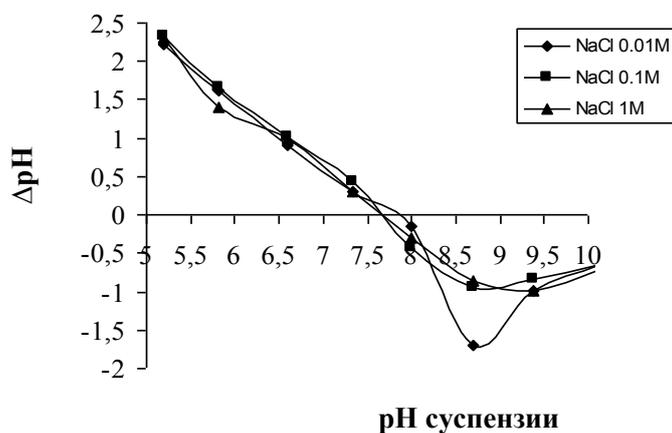


Рис. 4. Зависимость pH суспензии от ΔpH. Определение $pH_{ТНЗ}$ диоксида титана, легированного Со (5%) (прокаленный при 600°C).

Таблица 3. Определение $pH_{ТНЗ}$ диоксида титана, легированного Со (30%)

pH раствора	5.2	5.82	6.6	7.33	8	8.7	9.38	10.14
0.01M								
pH суспензии	7.42	7.44	7.50	7.63	7.86	8	8.40	9.50
$\Delta pH = pH_{свсп} - pH_{р-ра}$	2.22	1.62	0.9	0.3	-0.14	-1.7	-0.98	-0.64
0.1M								
pH суспензии	7.30	7.50	7.64	7.70	7.58	7.77	8.55	9.32
$\Delta pH = pH_{свсп} - pH_{р-ра}$	2.32	1.65	1.02	0.44	-0.42	-0.95	-0.83	-0.64
0.1M								
pH суспензии	7.36	7.35	7.50	7.53	7.63	7.86	8.44	9.32
$\Delta pH = pH_{свсп} - pH_{р-ра}$	2.31	1.4	1	0.3	-0.29	-0.86	-0.98	-0.7

По значениям $pH_{ТНЗ}$ порошков диоксида титана (как легированного, так и не легированного) можно прогнозировать для каждого конкретного образца, наиболее эффективную область адсорбции положительно заряженных, нейтральных или отрицательно заряженных ионов и/или молекул (как неорганических, так и органических).

Исходя из установленных зависимостей, оптимальное значение pH адсорбции для неполярных молекул на не легированном диоксиде титана должно находиться в области 6-6.5, на Со-легированном диоксиде титана в области 7.7 (рис. 4,5).

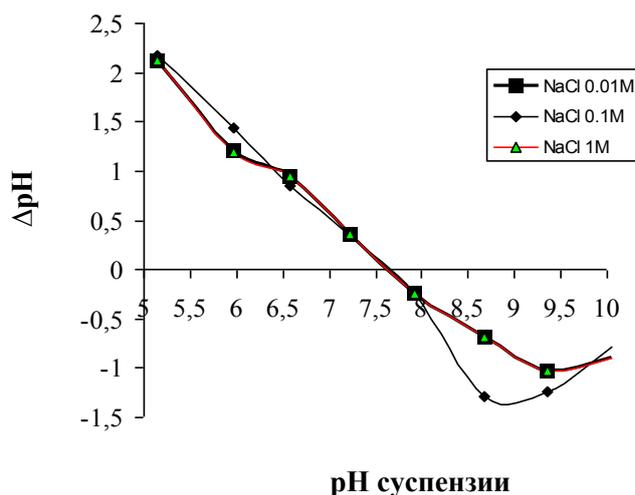


Рис. 5. Зависимость pH суспензии от ΔpH . Определение $pH_{ТНЗ}$ диоксида титана, легированного Со (30%) (прокаленный при 600°C).

При изучении адсорбции на синтезированных продуктах обладающего слабой полярностью метиленового синего и более ассиметричного ферроина в области изменения pH от 2 до 11 были установлены следующие закономерности (табл. 4, рис. 6).

Из таблицы 4 следует существенное различие между адсорбцией ферроина и метиленового синего некоторыми исследуемыми порошками в зависимости от pH. Выявленная селективность относительно молекул метиленового синего и ферроина может быть еще более существенной относительно молекул обладающих более сильной полярностью.

Таблица 4. Адсорбционные свойства легированных кобальтом порошков диоксида титана при pH=2 и pH=11. Время выдержки 2 часа. $V_{\text{раствора с индикатором}} = 50$ мл. Осадок отделяли центрифугированием.

Навеска порошка 0.1 г	pH суспензии исходная	pH суспензии	[С _{индикатора}], исходное, мг/л	[С _{индикатора}], конечное, мг/л
Ферроин				
600-Ti	7.0	7.0	98	84.2
		2		59.6
		11		56.3
600-Co-5	8.6	2	98	38.3
		7.0		26.6
		11		38.8
600-Co-30	7.8	2	98	43.1
		7.0		34.3
		11		35.2
Метиленовый синий				
600-Co-5	7.9	2	52.6	52.2
		7.0		2.2
		11		47.6
600-Co-30	7.3	2	53	53.0
		7.0		3.3
		11		46.5
600-Ti	7.1	7.0	52	13.6
		2		46.1
		11		4.7

Кроме того, на рис. 6 очевидна преимущественная адсорбция метиленового синего на чистом диоксиде титана (особенно в области pH 7-11), а ферроина – на Co-модифицированных образцах диоксида титана Co-5 и Co-30. Адсорбционная способность Co-модифицированных образцов относительно метиленового синего существенно снижается при отклонении от $pH_{\text{ТНЗ}}$, находящейся в области 7.5-7.7.

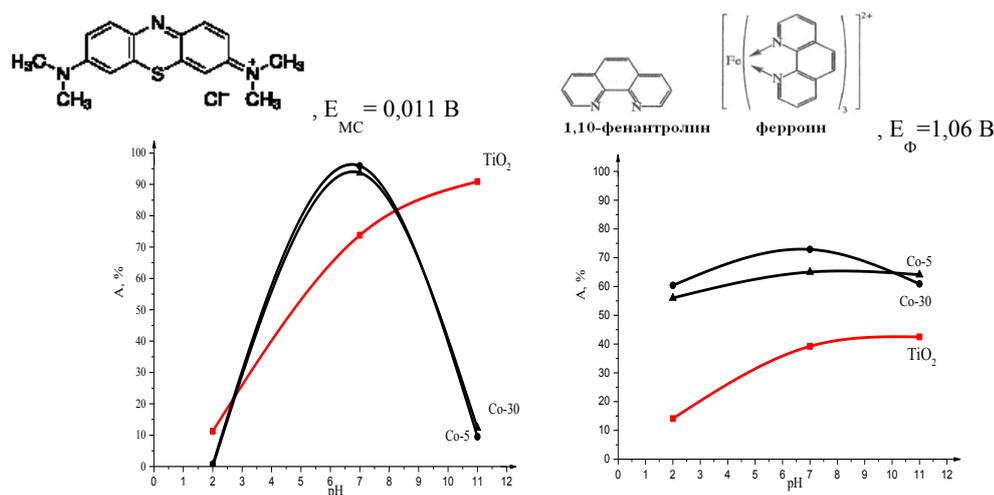


Рис. 6. Зависимость извлечения из раствора (А, %) метиленового синего (МС) и ферроина чистым TiO_2 и его модифицированными образцами Co-5 и Co-30 с идентичными фазовыми составами (анатаз, рутил, метатитанат кобальта $CoTiO_3$), но с содержанием 5 или 30 мас.% Co соответственно

Это может быть связано с редокс-потенциалами красителей 0.011 В у метиленового синего и 1.06 В у более полярного ферроина.

Также заметно небольшое различие в поведении модифицированных образцов в кислой и щелочной областях при схожем фазовом составе (анатаз, рутил, метатитанат кобальта) но различном содержании кобальта – 5 и 30%.

Работ по расширению спектральной восприимчивости фотокатализаторов на основе диоксида титана много, однако единого мнения в направлении улучшения спектральной восприимчивости и ФКА пока нет. Идет накопление материала.

Результаты, полученные в этой работе, представляют научный и практический интерес, особенно, при выборе условий максимальной адсорбционной способности полученных материалов к конкретным органическим полярным и не полярным молекулам, обеспечивающих высокую степень деструкции органических соединений.

Целесообразно продолжить исследования адсорбционной способности и фотокаталитической активности образцов диоксида титана модифицированных различными иновалентными металлами в полярных и неполярных индикаторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (Проект № 17-48-510350)

Литература

1. Седнева Т.А., Беликов М.Л., Локшин Э.П., Беляевский А.Т. Синтез и исследование фотокаталитических оксидных наноконпозитов титана (IV) и кобальта (II) // Химическая технология. 2015. Т. 16. № 7. С. 338-407.
2. Солодкая П.А., Беликов М.Л., Седнева Т.А. Исследование физико-химических и фотокаталитических свойств диоксида титана, легированного кобальтом / X межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», Апатиты, 20-22 апреля 2016 г. С.117-120.
3. Пат. 2435733 РФ, МПК С01G 23/053, В82В 1/00, В01J 21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического наноконпозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. Сырья Кол. науч. Центра РАН. -№2010130409/05; заявл. 20.07.10; опубл. 10.12.2011, Бюл. 34.
4. Русакова С. М., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Забенькина Е.О., Агеева Ю.С. Изучение свойств TiO₂ в контексте решения научно-практических проблем промышленного производства. Известия МГТУ «МАМИ» № 2(10), 2010, С. 178-184.
5. Ahmed, S.M. Studies of the oxide surfaces of the liquid–solid interface. Part II. Fe oxides / S.M. Ahmed, D. Maksimov // Can. J. Chem. 1968. Vol. 46, № 24. P. 3841–3846.
6. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. // Chem.Rev.1965. V. 65. P.177-198.

Сведения об авторах

Солодкая Полина Андреевна,

магистрант, техник, Апатитский филиал Мурманского государственного университета и Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия, miragik_poli@mail.ru

Беликов Максим Леонидович,

кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия belikov@chemy.kolasc.net.ru

Седнева Татьяна Андреевна,

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия sedneva@chemy.kolasc.net.ru

УДК 661.183.12:546.82'185

С. Д. Спасюк, Р. И. Корнейков

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ГИДРОФОСФАТАМИ ОКСОТИТАНА(IV) РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Аннотация

Синтезированы сорбенты на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) различного состава. Показано, что модифицирование цирконием способствует повышению сорбционных характеристик и гранулированию сорбционного материала без существенной потери ионообменных свойств. Определены условия надежной иммобилизации катионов металлов в отработанном сорбционном материале. На растворах, моделирующих реальные технологические отходы, показана перспективность использования фосфатотитановых сорбентов.

Ключевые слова:

жидкие радиоактивные отходы, дезактивация, гидрофосфаты оксотитана (IV), иммобилизация.

S. D. Spasiyuk, R. I. Korneykov

SORPTION EXTRACTION OF CATIONS METALS FROM AQUEOUS MEDIA BY HYDROXYPHOSPHATES OF OXOTITANIUM(IV) OF VARIOUS COMPOSITION

Abstract

Sorbents based on oxotitanium (IV) hydrophosphates of various composition were synthesized. It was shown that modification with zirconium promotes an increase the sorption characteristics and granulation of the sorption material without a significant loss of ion-exchange properties. The conditions for reliable immobilization of metal cations in spent sorption material have determined. The sorbents are promising in purification of solutions appropriate of process solutions are shown.

Keywords:

liquid radioactive waste, deactivation, titanium(IV) hydrophosphates, immobilization.

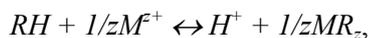
Введение

При эксплуатации ядерных энергетических установок гражданского и военного флотов, атомных электростанций образуются многокомпонентные жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). Основная активность ЖРО связана с присутствием радионуклидов ^{134,137}Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co [1-3], в меньшей степени других радионуклидов, в частности радионуклидов катионов

редкоземельных элементов (РЗЭ) [4,5]. Сложность переработки ЖРО связана с наличием высоких концентраций близких по химическим свойствам более легких, чем радионуклиды катионов металлов. Такие технологические отходы продолжают накапливаться, оказывая высокую экологическую нагрузку на регионы. Для переработки ЖРО перспективны подходы, основанные на методах ионного обмена. Ионообменные материалы должны обеспечивать эффективную сорбцию радионуклидов и их надежную иммобилизацию. Используемые для дезактивации технологических растворов феррацианидные матрицы и матрицы на основе диоксида марганца не способны к коллективному извлечению радионуклидов, поскольку избирательны только к радионуклидам цезия и стронция соответственно, и не обеспечивают необходимую иммобилизацию радиоактивного материала. Поэтому поиск эффективных ионитов, обладающих высокими сорбционными характеристиками и обеспечивающих прочную фиксацию в своей структуре катионов токсичных металлов, является актуальным.

Методика исследований

Ранее было показано [6-8], что для извлечения радионуклидов из сложных по химическому составу растворов интерес представляют сорбционные материалы на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) с мольным соотношением фосфора к титану(IV) ≤ 1 . Общий состав ионитов можно представить выражением $TiO_{(2-x-y)}(OH)_{2y}(HPO_4)_x \cdot nH_2O$ (где $x=0.3-1.0$, $y=0-0.5$, $n=1.3-6.3$). Образующаяся при соотношении $P : Ti(IV) \leq 1$ твердая фаза сорбционного материала аморфна, что обеспечивает быстрое протекание ионообменного процесса. Способность сорбентов к ионообменному замещению обусловлена подвижностью протонов функциональных групп (HPO_4^{2-}). Сам процесс ионного обмена на гидрофосфате оксотитана(IV) можно представить реакцией:



где R – гидратированная титанофосфатная матрица ионита, M^{z+} и H^+ - ионы металла и водорода, z – заряд ионов металла M^{z+} .

Введение в состав сорбента катионов металлов, отличающихся от титана(IV) по кислотно-основным свойствам, например, Zr(IV), приводит к увеличению подвижности протонов гидрофосфатных групп, что позволяет использовать модифицированные сорбенты в более кислых средах. Это представляет интерес при сорбции сильно гидролизующихся катионов металлов. Использование таких легирующих компонентов способствует агломерации частиц сорбента, обеспечивая работу модифицированных составов ионитов, как в статическом, так и в динамическом режиме.

Однако сорбционные характеристики и рекомендуемые условия эффективного использования сорбционных материалов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV), а также условия надежной иммобилизации токсичного сорбата требуют уточнения.

Синтез сорбентов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) проводили в соответствии с разработанными методиками [6, 9], предварительно выделяя гидратированный оксигидроксидный прекурсор титана(IV) или смешанный прекурсор титана(IV) и циркония(IV), который в дальнейшем обрабатывали ортофосфорной кислотой. На рисунке 1 представлена принципиальная схема получения сорбентов. При сопоставлении результатов химического, термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) методов анализа (рис. 2) рассчитаны составы сорбентов (табл. 1).

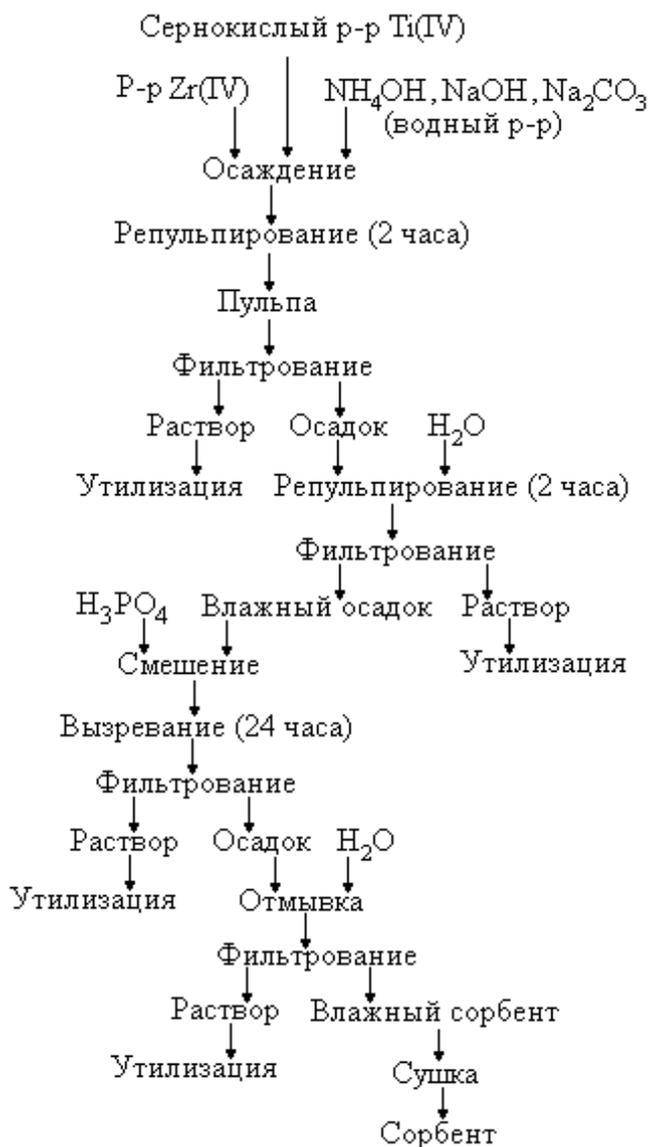


Рисунок 1 – Принципиальная схема получения сорбционных материалов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV)

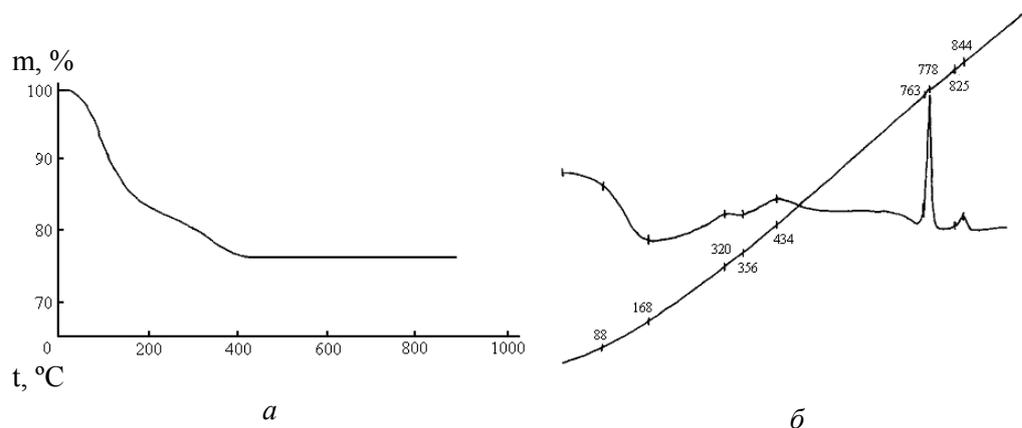


Рисунок 2 – Кривые ТГА (а) и ДТА (б) гидратированного образца состава - $\text{TiO}(\text{OH})_{0.24}(\text{HPO}_4)_{0.88} \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1 – Составы синтезированных сорбентов различного состава

Состав	Содержание, мас %			
	ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O
$\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.92}(\text{HPO}_4)_{0.44} \cdot 1.95\text{H}_2\text{O}$	-	50.4	19.8	29.8
$\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.58}(\text{HPO}_4)_{0.61} \cdot 2.48\text{H}_2\text{O}$	-	44.8	24.1	31.1
$\text{TiO}(\text{OH})_{0.24}(\text{HPO}_4)_{0.88} \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$	-	42.7	33.7	23.6
$\text{TiOHPO}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$	-	36.9	35.8	27.3
$\text{Zr}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.4}(\text{HPO}_4) \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$	5.9	38.5	34.3	21.8
$\text{Zr}_{0.25}(\text{TiO}_{1.25})(\text{OH})_{0.5}(\text{HPO}_4) \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$	14.0	36.2	32.2	17.6

Результаты и их обсуждения

В работе определены сорбционные характеристики сорбентов на основе оксигидрофосфатов титана(IV). В таблицах 2 - 4 и на рисунке 3 представлены значения статической обменной емкости (СОЕ) и константы гетерогенного катионного замещения ($\lg K_{\text{обм}}^{(T)}$) для синтезированных образцов по катионам щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов (РЗЭ).

Таблица 2 – Значения СОЕ для образцов различного состава и крупности при pH=6

Состав	Крупность, мкм	СОЕ, мг-экв·г ⁻¹		
		Na ⁺	Cs ⁺	Sr ²⁺
$\text{TiO}_{1.54}(\text{OH})_{0.28}(\text{HPO}_4)_{0.32} \cdot 1.54\text{H}_2\text{O}$	<5	2.16	2.33	2.36
$\text{TiO}(\text{OH})_{0.24}(\text{HPO}_4)_{0.88} \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$	<5	3.10	3.49	2.36
$\text{Zr}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.4}(\text{HPO}_4) \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$	<5	4.63	4.82	4.48
	160-630	4.46	4.62	4.06
$\text{Zr}_{0.25}(\text{TiO}_{1.25})(\text{OH})_{0.5}(\text{HPO}_4) \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$	<5	4.11	4.10	3.94
	160-630	3.92	4.07	3.73

Титанофосфатные сорбенты обладают высокими значениями СОЕ. Значительное увеличение частиц сорбента при модифицировании существенно не снижает значения СОЕ (уменьшение в среднем менее чем на 5%).

Из таблиц 3 и 4 видно, что все синтезированные сорбенты обладают высокими значениями констант гетерогенного катионного замещения. Ранее было показано [7], что сродство сорбционной матрицы к катионам щелочных и щелочноземельных металлов определяется размерами ионного радиуса

катиона и повышается при переходе от катиона металла с меньшим ионным радиусом, обладающего большей гидратной оболочкой, к катиону металла с большим ионным радиусом, обладающего, соответственно, меньшей гидратной оболочкой. Сродство сорбента к катионам металлов РЗЭ в нитратных средах также коррелирует с размерами ионного радиуса катиона. Введение на стадии синтеза легирующего компонента (циркония(IV)) способствует повышению сорбционных характеристик для менее гидратированных катионов металлов (табл. 3). При повышении температуры сорбционного процесса происходит увеличение значений констант обмена для всех катионов металлов, что связано с их частичной дегидратацией (рис.3, табл. 4).

При насыщении катионами металлов воздушно-сухой титанофосфатной матрицы ионита ее аморфность сохраняется (дифрактограммы 1 на рис. 4 а 1 и б 1). Тогда как прокаливание отработанного материала при температуре 600°C в течение 30 минут формирует кристаллические двойные фосфаты оксотитана(IV) и сорбированного катиона металла, которые являются трудно растворимыми соединениями, прочно удерживающими в своей структуре сорбат (дифрактограммы 2 на рис. 4 а 2 и б 2).

Таблица 3 – Значения $\lg K_{обм}^{(T)}$ для сорбентов различного состава с крупностью частиц < 5 мкм при 20°C и pH = 2÷6

Состав	- $\lg K_{обм}^{(T)}$		
	Na ⁺	Cs ⁺	Sr ²⁺
TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} ·1.89H ₂ O	2.26	1.48	1.76
Zr _{0.1} (TiO)(OH) _{0.4} (HPO ₄)·1.76H ₂ O	2.36	1.34	1.72
Zr _{0.25} (TiO _{1.25})(OH) _{0.5} (HPO ₄)·1.33H ₂ O	2.20	1.28	1.65

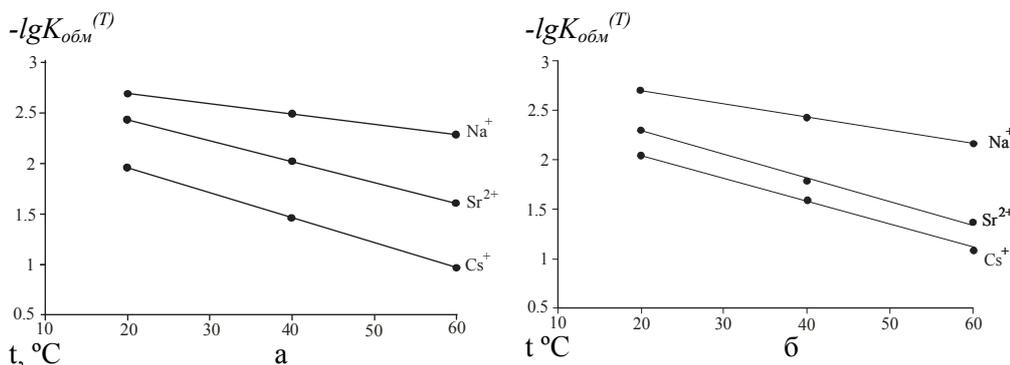


Рисунок 3 - Зависимость значений $\lg K_{обм}^{(T)}$ для катионов некоторых металлов от температуры на сорбентах различного состава с крупностью частиц < 5 мкм: а - TiO_{1.1}(OH)_{0.58}(HPO₄)_{0.61}·2.48H₂O; б - TiO_{1.1}(OH)_{0.92}(HPO₄)_{0.44}·1.95H₂O.

Таблица 4 – Зависимость значений $\lg K_{обм}^{(T)}$ от ионного радиуса [10] и температуре при сорбции катионов РЗЭ из нитратных растворов на сорбенте состава Zr_{0.1}(TiO)(OH)_{0.4}(HPO₄)·1.76H₂O с крупностью частиц < 5 мкм

Элемент	Y ³⁺	Gd ³⁺	Eu ³⁺	Sm ³⁺	Nd ³⁺	Ce ³⁺
ионный радиус, Å	0.880	0.938	0.950	0.964	0.995	1.034
- $\lg K_{обм}^{(T)}$ (20°C)	1.51	1.45	1.40	1.34	1.22	1.16
- $\lg K_{обм}^{(T)}$ (50°C)	-	-	0.98	-	0.93	0.84

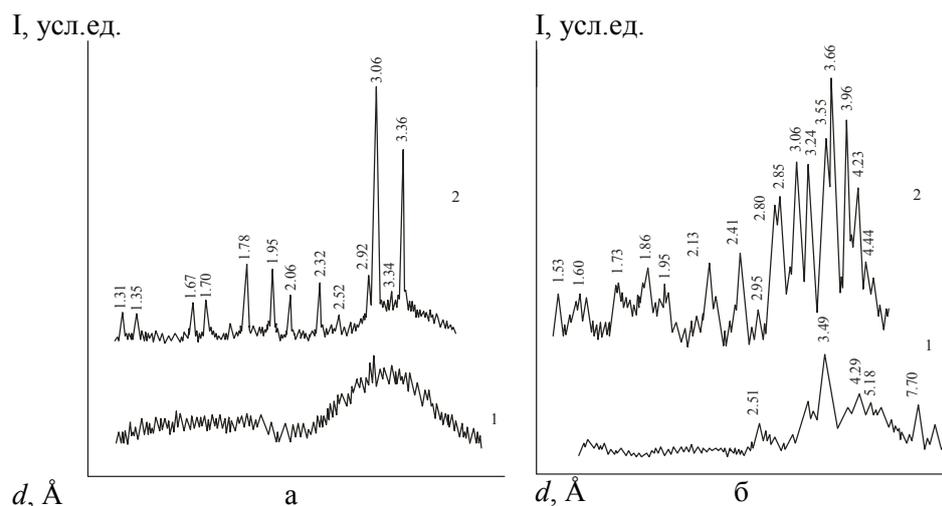


Рисунок 4 – Диффрактограммы сорбентов различных составов:
 а - $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$, насыщенного катионами Cs^+ до (1) и после (2) термообработки; б - $\text{Zr}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.4}(\text{HPO}_4) \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$, насыщенного катионами La^{3+} , Ce^{4+} , Y^{3+} , Yb^{3+} до (1) и после (2) термообработки

Проведена апробация синтезированных фосфатотитановых сорбентов на растворах, моделирующих ЖРО, которые образуются при эксплуатации корабельных атомных энергетических установок и представляют собой «загрязненную» радионуклидами морскую воду. В таблице 5 представлены результаты сорбционного извлечения катионов Cs^+ и Sr^{2+} из раствора, соответствующего составу морской воды [11], при различном значении pH.

Видно, что при $\text{pH}=2$ происходит эффективная сорбция катионов цезия при во много раз превосходящей концентрации более легких катионов натрия, в то время как катионы стронция практически не сорбируются. При $\text{pH}=6$ наблюдается одновременное извлечение цезия и стронция с близкими значениями коэффициентов распределения (K_d). При значении pH, равном 8, происходит практически полное извлечение стронция, в то время как извлечение цезия снижается.

Таблица 5 - Сорбция цезия и стронция сорбентом состава $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$ при Ж:Т=100 в зависимости от pH из раствора состава, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: Na^+ - 10.7; Cl^- - 19.35; K^+ - 0.42; Ca^{2+} - 0.41; Mg^{2+} - 1.35; Cs^+ - $0.85 \cdot 10^{-3}$; Sr^{2+} - $10 \cdot 10^{-3}$

pH сорбции	Остаточное содержание, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$		Извлечение, %		Коефф. распределения, $K_d, \text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
2	0.10	9.80	88	—	750	—
6	0.21	2.29	75	77	300	340
8	0.41	0.27	52	97.3	107	3600

Сопоставив значения констант обмена сорбентов различного состава (табл. 3), можно ожидать, что при использовании модифицированных составов сорбентов степень извлечения катионов металлов из растворов будет существенно выше.

При переработке отходов ядерного горючего топлива образуются сложные по химическому составу азотнокислые растворы, содержащие радионуклиды РЗЭ [12]. На растворах, моделирующих такие технологические отходы, при pH=1.5 проведена апробация сорбционных материалов на основе фосфатов титана различного состава (рис.3).

Степень извлечения, %

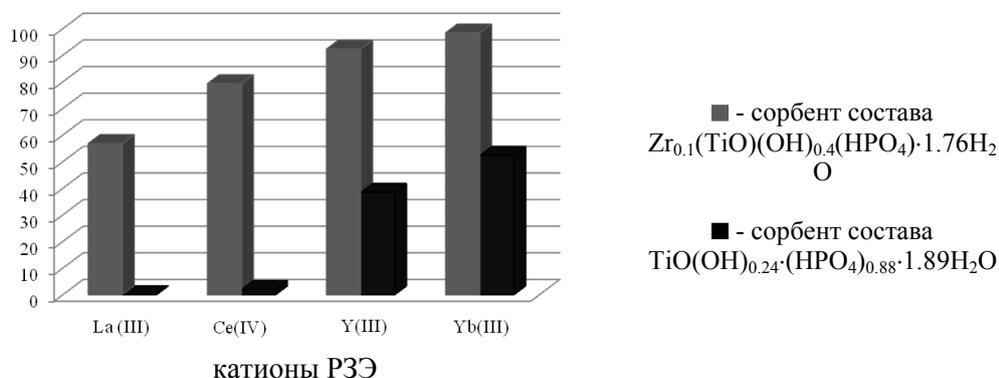


Рисунок 6 – Извлечение катионов РЗЭ сорбентами различного состава из растворов при их совместном присутствии. pH=1.5, 20°C.

Как видно из рисунка 6, проявляющий более кислотные свойства модифицированный цирконием сорбент достаточно эффективно извлекал из многокомпонентной системы катионы РЗЭ, особенно иттрий и иттербий, в сравнении с немодифицированным образцом, который не сорбировал катионы цериевой группы, но заметно сорбировал иттрий и иттербий. Модифицированный цирконием сорбент перспективен для коллективного извлечения катионов РЗЭ, проявляя большее сродство к трудно осаждаемым из технологических растворов катионам иттрия и тяжелых лантаноидов, в то время как немодифицированный сорбент позволяет избирательно извлекать иттрий и тяжелые лантаноиды в присутствии других РЗЭ.

Выводы

Таким образом, синтезированы сорбенты на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) различного состава. Определены сорбционные характеристики для всех составов образцов. Показано, что в нитратных средах сродство сорбционной матрицы к катионам РЗЭ, как и в случае катионов металлов I и II групп Периодической системы, повышается при увеличении ионного радиуса катиона металла. Модифицирование сорбентов способствует повышению ионообменных характеристик сорбента и приводит к укрупнению частиц без существенного снижения ионообменных свойств. Повышение температуры ионообменного процесса способствует увеличению значений $lgK_{обм}^{(T)}$. Определены условия надежной иммобилизации токсичного сорбата в отработанных фосфаттитановых матрицах. На растворах, моделирующие реальные объекты, проведена апробация синтезированных сорбентов различного состава. Показаны условия эффективного использования модифицированных составов сорбентов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-19-01522).

Литература

1. Ратько А.И., Панасюгин А.С. Сорбция ^{137}Cs и ^{90}Sr модифицированными сорбентами на основе клиноптилолита // Радиохимия. 1996. Т.8, №1. С. 66-68.
2. Баринов А.С., Ожован М.И., Соболев А.И., Ожован Н.В. Потенциальная опасность отвержденных радиоактивных отходов // Радиохимия. 1990. Т.32, №4. С. 127-131.
3. Вишняков Ю.М., Малышев С.П., Пчелинцев В.М., Хорошев В.Г. Малогабаритная станция комплексной переработки жидких радиоактивных отходов. // Судостроение. 1999. № 3. С.44-48.
4. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Румер И.А., Климович И.В. Сорбция радионуклидов стронция и иттрия из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах различного состава // Радиохимия. 2014. Т. 56, №6. С.506-517.
5. Эль-Ариан И.Ф., Эль-Саид Х., Абдель-Гаиль Э.А. Синтез и характеристика композиционного материала полианилин-вольфраматфосфат титана и его использование в аналитических целях для сорбции Cs^+ , Co^{2+} , Eu^{3+} // Радиохимия. 2014. Т. 56, №6. С. 524-530.
6. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Корнейков Р.И., Аксенова С.В., Калинин В.Т. Зависимость ионообменных свойств сорбента на основе гидрофосфата оксититана от состава // ЖПХ. 2008. Т.81, №. 5. С. 726-729.
7. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Аксенова С.В., Корнейков Р.И., Калинин В.Т. Термодинамика гетерогенного катионного замещения на гидрофосфате титанила // ЖНХ. 2008. Т.53, № 4. С. 557-563
8. Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П. Иммобилизация катионов металлов титанофосфатными сорбентами // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 2 С. 140–146
9. Пат. 2401160 РФ, МПК В01J 20/02 (2006.01). Способ получения сорбента на основе фосфата титана / Иваненко В.И., Локшин Э.П., Корнейков Р.И., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН). - № 2009127217/05; заявл. 14.07.09; опубл. 10.10.10, Бюл. № 28.
10. Рябчиков Д.И., Рябухин Д.И. Аналитическая химия элементов. Редкоземельные элементы и иттрий. М.: Наука, 1966. - 380с.
11. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы) = Marine Chemistry (The structure of Water and the Chemistry of Hydrosphere). М: «Мир», 1972 (Науки о земле). 400с.
12. Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. Сорбция РЗЭ и ТПЭ на сильнокислотном сульфокатионите КУ-2 из азотнокислых сред // Радиохимия. 1994. Т. 36, №5. С.410-413.

Сведения об авторах

Спасюк Сергей Дмитриевич,

II курс магистратуры ФГБОУВПО Мурманского арктического государственного университета, г. Мурманск

Корнейков Роман Иванович,

к.т.н., н.с. ФГБУН Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, г. Апатиты
e-mail: korneikov@chemy.kolasc.net.ru

В. В. Строкова, И. В. Жерновский, В. В. Нелюбова, А. В. Сумин

ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИ ГИДРАТАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Аннотация

В работе изучено влияние добавки наноструктурированного модификатора на фазообразование цементного камня. Модификатор выступает в роли активной добавки, осуществляя силификацию гидросиликатного геля, что приводит к формированию на его основе кристаллического гидросиликата кальция суолунита и смене морфологии строения кристаллических фаз. Это обеспечивает существенный прирост прочностных показателей цементного камня, что обуславливает эффективность таких модифицированных связующих как основного компонента композитов различного назначения.

Ключевые слова:

цементный камень, фазообразование, модификатор, портландит.

V. V. Strokoval, I. V. Zhernovsky, V. V. Nelubova, A. V. Sumin

PHASE TRANSFORMATIONS DURING THE HYDRATION OF MODIFIED CEMENT STONE

Abstract

In this research the effect of the introduction of a nanostructured modifier on the phase formation of cement stone has been studied. The modifier has the role of the active additive, carrying out the silication of hydrosilicate gel, that leads to the formation on its basis of crystalline calcium hydrosilicate suolunite and change in the morphology of the structure of crystalline phases. This provides a significant increase in the strength characteristics of cement stone, which determines the effectiveness of such modified binders as the main component of composites for various purposes.

Keywords:

cement stone, phase formation, modifier, portlandite.

В настоящее время на смену традиционным цементным системам приходят модифицированные и композиционные [1–7]. Это обусловлено рядом факторов. Применение активных модифицирующих компонентов позволяет качественно изменять рецептурно-технологические и технико-эксплуатационные свойства изделий с одной стороны, а с другой – зачастую обеспечивают формирование несвойственных ранее характеристик. Так, работами авторов обоснована эффективность использования наноструктурированного вяжущего в качестве активного модифицирующего компонента строительных композитов различной структуры и типов твердения. В частности, показана возможность использования такого модифицирующего компонента при получении композиционных вяжущих на основе цемента для ячеистых материалов неавтоклавного твердения [8]. Целью настоящей работы является обоснование прироста прочностных показателей готовых изделий с позиции фазообразующих процессов цементной системы.

Для понимания процессов фазообразования в системе «цемент – SiO_2 » необходимо составить представление о минеральных образованиях бездобавочного цементного камня. На основе многочисленных исследований, проведенных в 50–70-х годах XX столетия, была составлена обобщенная схема

температурно-концентрационных областей существования гидратных новообразований (рисунок 1).

Известно, что основными продуктами гидратации алитового портландцемента во влажно-воздушной и водной средах в присутствии CO_2 являются скрытокристаллические гидросиликаты кальция с различной основностью – $C-S-H(I)$ ($C/S=0,8-1,5$) и $C-S-H(II)$ ($C/S=1,5-2,0$), формирующиеся из гелеобразных продуктов гидролиза алита – CH и SH . При наличии в системе «цемент – SiO_2 » дополнительного содержания реакционно-активного кремнезема в виде коллоидной компоненты наноструктурированного модификатора, равновесное фазообразование должно сместиться в область пониженных величин отношения CaO/SiO_2 . При этом должна понизиться основность $C-S-H(I)$ -геля, из которого могут кристаллизоваться, наиболее близкие по основности, фазы – 14\AA -тоберморит $Ca_3Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 7H_2O$ ($CaO/SiO_2=0,83$) и, возможно, суолунит (Suolunite) – $Ca_2(Si_2O_7H_2) \cdot H_2O$ ($CaO/SiO_2=1,0$). Эта минеральная фаза отсутствует на диаграмме Тэйлора (рисунок 1). Тем не менее, формирование этой фазы из пересыщенного кремнеземом $C-S-H(I)$ -геля представляется вполне правдоподобным, учитывая, что в природных условиях суолунит обнаружен в ассоциации с тоберморитом. Это позволяет считать, что эти гидросиликаты образуются в одинаковых температурных условиях.

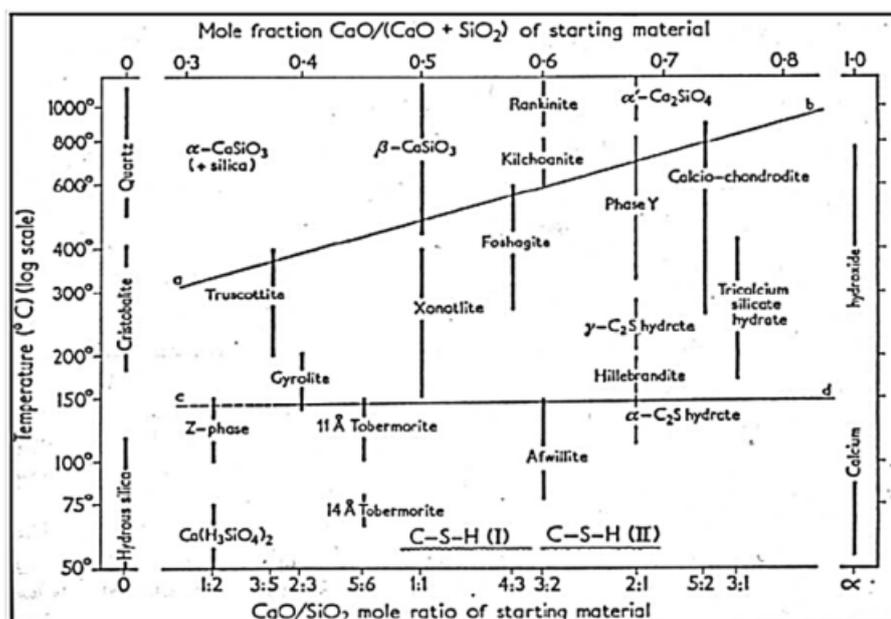


Рисунок 1 – Температурно-концентрационные области существования гидросиликатов кальция по Х.Ф.У. Тейлору

Ввиду невысокой концентрации, слабой закристаллизованности и низкой рассеивающей способности кристаллических образований гидросиликатов кальция, их рентгенометрическая диагностика в цементных системах, как правило, весьма затруднена. Тем более, учитывая существенную полифазность гидратированного цементного камня, который, при этом, содержит остаточное количество такой сильнорассеивающей рентгеновское излучение фазы, как кварц. Поэтому для подтверждения выдвинутых предположений о фазообразовании в системе

«цемент – SiO_2 » был приготовлен образец модельного состава с 20 % кремнеземного компонента, в качестве которого использовался центрифугат НМ – коллоидная фаза с небольшой примесью кристаллического кварца.

Согласно полученным данным, на рентгенограмме не удалось зафиксировать наиболее интенсивное отражение (002) 14\AA -тоберморита (рисунок 2). Из-за чего эта фаза не была включена в модельную композицию при полнопрофильных расчетах. Объяснением данного факта служат особенности рентгенооптической схемы гониометра рентгеновской рабочей станции WorkStation ARL 9900, так как пики этого гидросиликата находятся за пределами рабочих измерений станции. При этом на рентгенограмме отмечается ряд слабых отражений, которые могли бы принадлежать этому гидросиликату. Относительно невысокое содержание суолунита объясняется перечисленными выше факторами.

Отсутствие суолунита на диаграмме Х.Ф.У Тейлора, по-видимому, объясняется тем, что этот минерал был открыт относительно недавно. При этом его кристаллическая структура в первый раз была расшифрована в 1974 г., а уточнена в 1999 г. Тем не менее, в докладе на Симпозиуме по химии цемента 1980 года в Париже он упоминается как возможный продукт гидратации цемента, наряду с такими гидросиликатами кальция, кристаллические структуры которых были расшифрованы в начале 70-х годов прошлого столетия, как авфиллит, киллалаит и гидрат трехкальциевого силиката (TSH).

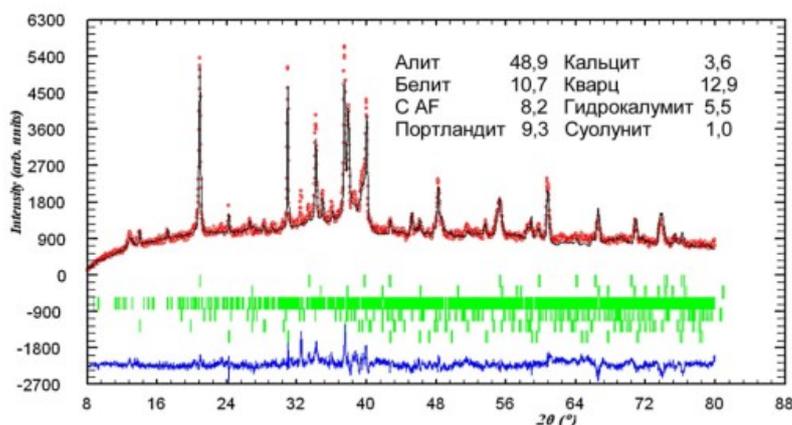


Рисунок 2 – РФА образца модельного состава в возрасте 7 сут

Суолунит относится к ромбической сингонии – класс $mm2$. Параметры элементарной гранецентрированной ячейки (пространственная группа $Fdd2$): $a = 19.776\text{\AA}$, $b = 5.990\text{\AA}$ и $c = 11.119\text{\AA}$. Рентгеновская плотность 2,673. Твердость по Моосу 3,5. Спайность отсутствует.

Кристаллоструктурно, суолунит представляет, как и следует из его кристаллохимической формулы $Ca_2(Si_2O_7H_2) \cdot H_2O$, островной гидросиликат кальция с изолированными диортогруппами кремнекислородных тетраэдров (рисунок 3). Катионный структурный мотив представлен цепочками из $Ca-O$ семивершинников. При этом каждая диортогруппа связывает между собой три катионные цепочки.

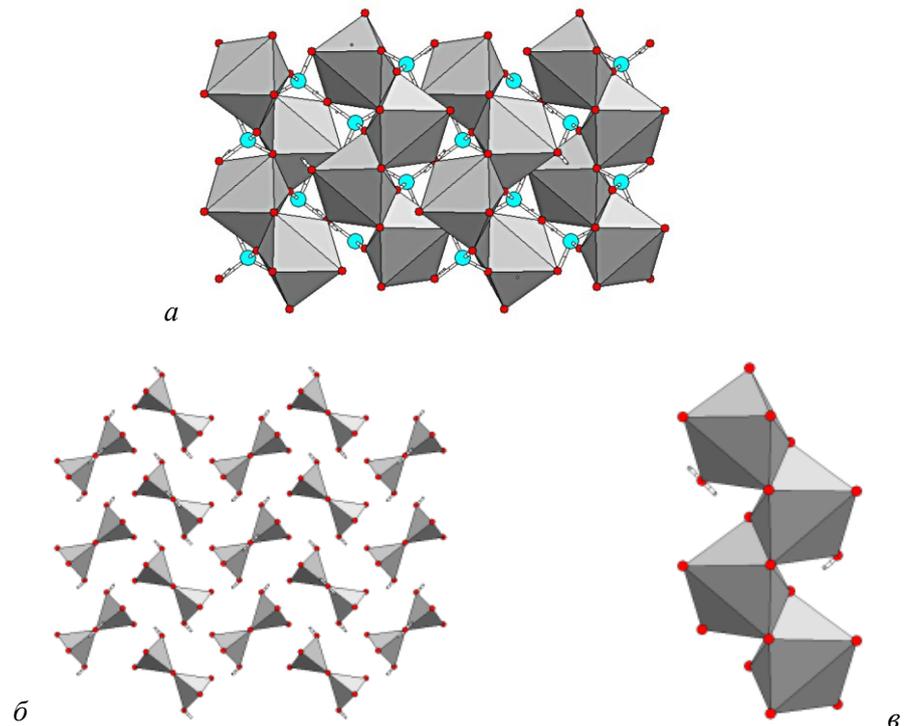


Рисунок 3 – Кристаллическая структура суолунита. Проекция на (010).
a – общий вид структуры (кремнекислородные тетраэдры не показаны);
б – островной (диортогрупповой) структурный мотив кремнезема (на каждую диортогруппу приходится по одной молекуле воды и два гидроксила);
в – фрагмент катионной цепочки из *Ca-O* семивершинников

Таким образом, можно утверждать, что *C-S-H*-фазообразование в системе «цемент – SiO_2 » происходит путем силификации *C-S-H(I)*-геля, т.е. снижение его основности за счет введения дополнительного кремнезема, и кристаллизации из него суолунита (и, возможно, 14\AA -гоберморита). В стандартных цементных вяжущих, при естественном твердении, кристаллические гидросиликаты кальция, по крайней мере в 28-суточном возрасте, не образуются. На основании полученных результатов можно дополнить схему Х.Ф.У. Тейлора еще одним гидросиликатом кальция – суолунитом.

Для получения информации о минеральном составе цементного камня на основе модифицированного вяжущего был использован метод РФА. Необходимо отметить, что использование РФА для исследования гидратированных цемента-кварцевых композиций, при концентрации последней 15 вес.% и выше не эффективно из-за высокой интенсивности фона высокоотражающего кварца, приводящего к уменьшению отношения «сигнал/фон», и без того относительно слабых по интенсивности, отражений *C-S-H*- и других новообразований. Все эти факторы затрудняют обработку рентгенограмм с целью проведения количественного РФА для анализа изменения минерального состава вяжущей композиции «цемент – наноструктурированное вяжущее на основе песка» во время твердения.

Рентгенометрическая диагностика (качественный РФА), проведенная на основе базы дифракционных данных PDF-2, показала, что основными компонентами цементного камня экспериментального состава и контрольного образца (цемент) являются клинкерные компоненты (C_3S , C_2S и C_4AF), продукты гидратации и карбонизации (портландит и кальцит) и кварц. Отражений, которые можно идентифицировать как C-S-H не обнаружено, по-видимому, ввиду их скрытокристаллического (рентгеноаморфного) состояния.

Для оценки характера процессов гидратации вяжущей композиции «цемент – наноструктурированное вяжущее на основе песка» проведено сравнение интенсивностей отражения портландита (001) на 1, 3, 7, 21 и 28 сутки твердения. На основе анализа дифракционных данных можно сделать вывод, что уменьшение интенсивности отражения (001) портландита на поздних сроках твердения экспериментального состава, по сравнению с контрольным, связано с силификацией портландита активным кремнеземом наноструктурированного вяжущего.

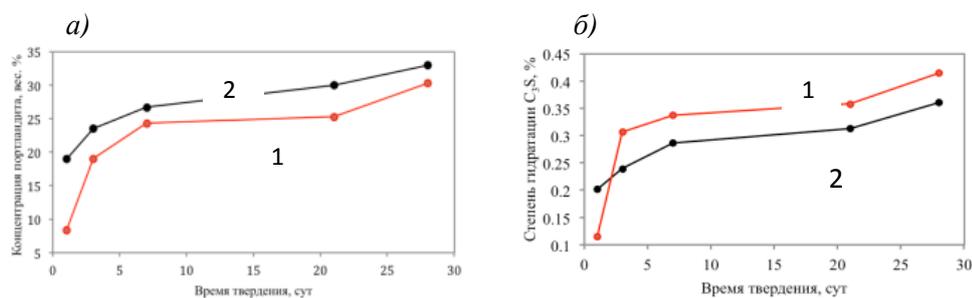


Рисунок 4 – Изменение нормированных концентраций портландита (а) и нормированных степеней гидратации C_3S (б) при твердении композиционного вяжущего (1) и цемента (контрольный образец) (2)

Анализ полученных данных по изменению концентрации портландита (рисунок 4) позволяет сделать вывод о связывании определенного количества портландита реакционно-активным коллоидным кремнеземом композиционного вяжущего, т.е. наблюдается силификация портландита активным компонентом наноструктурированного модификатора.

Таким образом, в работе изучены особенности фазообразования модифицированного вяжущего. Установлен механизм влияния наноструктурированного модификатора силикатного состава на гидратационные процессы в цементном камне. За счет присутствия активного коллоидного компонента модификатор выступает в роли активной пуццолановой добавки, обеспечивая силификацию сформированного портландита. При этом происходит смена облика кристаллических новообразований с волокнистого на мелкочешуйчатый.

Работа выполнена в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.

Литература

1. Агеева М.С., Алфимова Н.И. Эффективные композиционные вяжущие на основе техногенного сырья: монография. Saarbrucken, 2015. 75 с.
2. Строкова В.В., Нелюбова В.В., Боцман Л.Н., Огурцова Ю.Н., Хахалева Е.Н. Композиционное вяжущее для монолитного строительства в северных регионах // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 11. С. 36–42.
3. Строкова В.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Войтович Е.В. Особенности фазообразования в композиционном наноструктурированном гипсовом вяжущем // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 9–12.
4. Череватова А.В., Алехин Д.А., Бурьянов А.Ф., Жерновский И.В., Кожухова Н.И. Особенности комплексного механизма структурообразования в системе композиционного гипсокремнеземистого вяжущего // Строительные материалы. 2016. № 11. С. 12–16.
5. Алфимова Н.И., Трунов П.В., Шадский Е.Е. Модифицированные вяжущие с использованием вулканического сырья: монография. Saarbrucken, 2015. 133 с.
6. Лесовик Р.В., Жерновский И.В. Выбор кремнеземсодержащего компонента композиционных вяжущих веществ // Строительные материалы. 2008. № 8. С. 78–79.
7. Войтович Е.В., Череватова А.В. Наноструктурированное композиционное гипсовое вяжущее – вяжущее нового поколения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. № 3. С. 32–34.
8. Строкова В.В., Сумин А.В., Нелюбова В.В., Шаповалов Н.А. Модифицированное вяжущее с использованием наноструктурированного минерального компонента // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. № 3. С. 36–39.

Сведения об авторах

Строкова Валерия Валерьевна,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, vvstrokova@gmail.com.

Жерновский Игорь Владимирович,

кандидат геолого-минералогических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, zhernovsky.igor@mail.ru.

Нелюбова Виктория Викторовна,

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, nelubova@list.ru.

Сумин Артём Валерьевич,

магистрант кафедры материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, artem2054@yandex.ru.

Р. А. Титов, А. А. Яничев, И. Н. Ефремов

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО БЕСПОРЯДКА В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ Zn^{2+} И B^{3+} В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ, МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Аннотация

По спектрам комбинационного рассеяния света исследовано изменение вторичной структуры номинально чистых и легированных катионами В (0.55÷1.24 мол. %) и Zn (0.02 ÷ 8.91 мол. %) кристаллов ниобата лития. Показано, что катионы B^{3+} определённым образом структурируют расплав, что оказывает влияние на вторичную структуру кристалла. При этом, легирование ниобата лития катионами B^{3+} и Zn^{2+} приводит к скачкообразному (пороговому) изменению чередования Li^+ , Nb^{5+} , Zn^{2+} и вакансий вдоль полярной оси кристаллов. Оптическая однородность кристаллов оценивалась по краю оптического пропускания.

Ключевые слова:

монокристалл ниобата лития, легирование, вторичная структура, спектры комбинационного рассеяния света.

R. A. Titov, A. A. Yanichev, I. N. Efremov

INVESTIGATION OF STRUCTURAL DISORDER IN LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS DOPED BY Zn^{2+} AND B^{3+} IN A WIDE RANGE OF CONCENTRATIONS BY RAMAN SPECTROSCOPY

Abstract

Changes in the secondary structure of nominally pure and doped by B (0.55÷1.24 mol. %) and Zn (0.02 ÷ 8.91 mol. %) lithium niobate single crystals were investigated by Raman spectra. It is shown that the B^{3+} cations definitely form a melt, which affects the secondary structure of the crystal. The doping of lithium niobate with B^{3+} and Zn^{2+} cations leads to an abrupt (threshold) change in the alternation of Li^+ , Nb^{5+} , Zn^{2+} and vacancies along the polar axis of the crystals. The optical homogeneity of the crystals was estimated from the edge of the optical transmission.

Keywords:

lithium niobate single crystal, doping, secondary structure, Raman spectra.

Введение

Многолетнее использование монокристалла ниобата лития ($LiNbO_3$) в качестве активного элемента оптики, электроники, а также рабочей среды лазеров обусловлено его уникальностью как объекта, обладающего набором сегнетоэлектрических, фоторефрактивных, пироэлектрических и пьезоэлектрических свойств [1, 2]. Для кристалла $LiNbO_3$ характерно наличие разнообразных дефектов, преобладающими из которых являются Nb_{Li} – катионы ниобия, находящиеся в положении катионов лития. Изменение концентрации данных дефектов с локализованными на них электронами путем легирования кристалла «нефоторефрактивными» катионами металлов позволяет регулировать величину фоторефрактивного эффекта (ФЭ), проявляющегося в изменении показателя преломления под действием светового излучения. Причём наиболее сильное снижение ФЭ наблюдается при превышении концентрации легирующей примеси (Me^{nt}) «пороговых» значений.

В данной работе по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС) исследовано изменение вторичной структуры кристаллов $LiNbO_3:B$ (0.55÷1.24 мол. % в шихте) и $LiNbO_3:Zn$ (0.02 ÷ 8.91 мол. % в расплаве). Результаты сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых стехиометрического и конгруэнтного

кристаллов (LiNbO_3 _{стех} и LiNbO_3 _{конг}, соответственно). При этом особое внимание было обращено на окрестность «пороговой» концентрации 6.76 мол. % ZnO в расплаве, выше которой наблюдается существенное изменение условий кристаллизации и заметное снижение эффекта фоторефракции в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$.

Методика эксперимента

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Номинально чистые конгруэнтные кристаллы LiNbO_3 , а также $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ выращивались из расплава конгруэнтного состава. При выращивании номинально чистых конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН [3].

Спектры КРС возбуждались линией 514.5 нм Ar-Kr лазера Spectra Physics и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Чтобы уменьшить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, использовалось излучение малой мощности (3 мВт). Обработка и графическое представление спектров производились с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширины и интенсивностей линий $\pm 1.0, \pm 3.0 \text{ см}^{-1}$ и 5 %, соответственно.

Для численной оценки поведения системы расплав-кристалл был использован оценочный эффективный коэффициент распределения ($K_{\text{оэф}}$), равный отношению концентрации примеси в кристалле в начальный момент кристаллизации ($C_{\text{кр}}$) к ее концентрации в расплаве ($C_{\text{р}}$) [4-8], табл. 1.

Таблица 1. Концентрация цинка в расплаве ($C_{\text{р}}$), в верхней части кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ ($C_{\text{в}}$), параметр $\Delta C = C_{\text{в}} - C_{\text{н}}$ и величина $K_{\text{оэф}}$

$C_{\text{р}}$, мол. %	4,02	5,38	6,12	6,67	6,76	6,88	6,99	7,8	8,91
$C_{\text{в}}$, мол. %	3,43	3,95	4,54	5,07	5,19	4,68	4,76	5,19	5,84
$\Delta C = C_{\text{в}} - C_{\text{н}}$	0,1	-0,03	0,1	0,04	0,1	-0,5	-0,4	-0,3	-1,0
$K_{\text{оэф}}$	0,87	0,74	0,75	0,76	0,77	0,68	0,68	0,67	0,66

Образцы для исследований спектров КРС вырезались из монокристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (кристаллы с бором $\sim 7 \cdot 6 \cdot 5 \text{ мм}^3$, кристаллы с цинком $\sim 8 \cdot 7 \cdot 6 \text{ мм}^3$), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 а приведены зависимости концентрации ZnO и оценочного коэффициента распределения $K_{\text{оэф}}$ в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ от концентрации ZnO в расплаве. Отчетливо видна явно выраженная резкая аномалия вблизи концентрационного порога ~ 6.76 мол. % ZnO в расплаве. При этом в «послепороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ наблюдается неравномерное распределение цинка вдоль оси выращивания (табл. 1). В то же время, концентрация цинка вдоль оси выращивания в «допороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ практически неизменна. Постоянство концентрации легирующей добавки по длине кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:ZnO}$ означает их высокую концентрационную однородность. При этом концентрационная зависимость $K_{\text{оэф}}$ имеет три (I, II, III) явно выраженных участка.

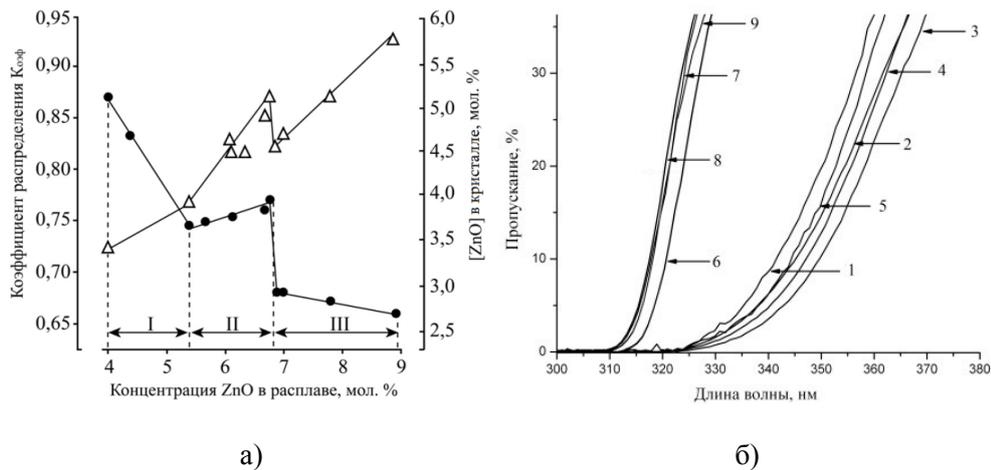


Рисунок 1. Зависимости концентрации ZnO (Δ) и оценочного коэффициента распределения $K_{0.95}$ (●) в кристалле $LiNbO_3:Zn$ от концентрации ZnO в расплаве (а); Край оптического пропускания кристаллов $LiNbO_3:Zn$: 1). 0.04; 2). 0.07; 3). 1.19; 4). 1.39; 5). 2.01; 6). 3.43; 7) 3.95; 8) 4.54; 9) 5.19 мол. % ZnO в кристалле (б).

Важной характеристикой однородности оптического материала является край оптического пропускания. Чем круче подъем кривой пропускания, тем более оптически однородным является образец. Из рис. 1 б видно, что край оптического пропускания кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (3.43÷5.19 мол. % ZnO в кристалле) заметно сдвинут в коротковолновую область, а кривая пропускания обладает более крутым подъемом по сравнению с кристаллами $LiNbO_3:Zn$, в которых концентрация цинка меньше 3.43 мол. % ZnO, что свидетельствует о более высокой структурной однородности кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (3.43÷5.19 мол. % ZnO в кристалле) по сравнению с кристаллами $LiNbO_3:Zn$ (0.04÷2.01 мол. % ZnO в кристалле). Необычным является и то, что кристаллы $LiNbO_3:Zn$, выращенные из расплавов, относящихся к концентрационным участкам I и II (~ 4.02÷6.76 мол. % ZnO, рис. 1 а) помимо высокой концентрационной однородности, отличаются достаточно высокой стойкостью к оптическому повреждению [4,5,9].

Представляло интерес выяснить, как описанная выше аномалия в области концентрационного порога (~ 5.19 мол. % ZnO в кристалле) проявляется в структуре выращенных кристаллов. На рис. 2 представлены спектры КРС кристаллов ниобата лития разного состава. Видно, что с изменением концентрации Zn и V в кристалле $LiNbO_3$ наблюдаются изменения во всем спектре: в области двухчастичных состояний акустических фононов (100-150 cm^{-1}), в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах (200÷300 cm^{-1}), в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров (500÷900 cm^{-1}). При этом частоты линий оставались постоянными, что свидетельствует о малости влияния эффектов изменения вторичной структуры, возникающих при изменении концентрации легирующей добавки на квазиупругие постоянные решетки кристалла $LiNbO_3$.

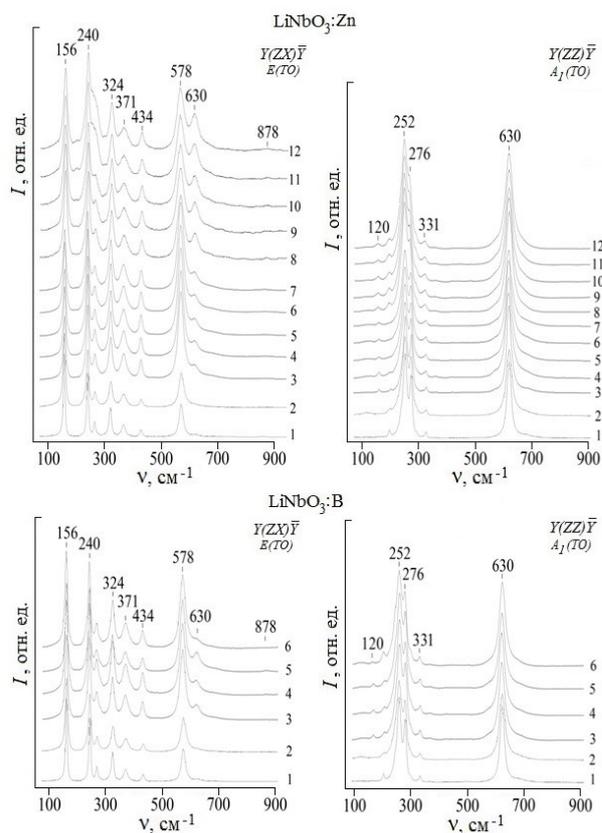


Рисунок 2. Спектры КРС кристаллов LiNbO_3 _{стех} (1), LiNbO_3 _{конг} (2), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04 (3), 0.07 (4), 1.19 (5), 1.39 (6), 2.01 (7), 3.43 (8), 3.95 (9), 5.19 (10, 11), 5.84 (12) мол. % ZnO в кристалле), а также $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55 (3), 0.69 (4), 0.83 (5), 1.24 (6) мол. % B_2O_3 .)

При увеличении концентрации цинка и бора в кристалле наблюдается существенное увеличение интенсивности линии с частотой 630 см^{-1} в геометрии рассеяния $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$, рис. 2. Линия с частотой 630 см^{-1} $\text{A}_1(\text{TO})$, согласно правилам отбора [10], запрещена в геометрии рассеяния $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$. Однако, вследствие наличия эффекта фоторефракции и искажения кислородных октаэдров в результате вхождения легирующих катионов, в геометрии $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$ дополнительно проявляются колебания $\text{A}_1(\text{TO})$ типа симметрии.

Для оценки зависимости интенсивности запрещенной линии от катионного состава и стехиометрии кристалла НЛ нами использовалась относительная интенсивность ($I_{\text{отн}}$), определяемую по формуле $I_{\text{отн}} = I_{630}/I_{580} \cdot 100\%$, поскольку интенсивность линии с частотой 580 см^{-1} ($\text{E}(\text{TO})$) не изменяется при изменении эффекта фоторефракции [10], рис. 3. (а, б).

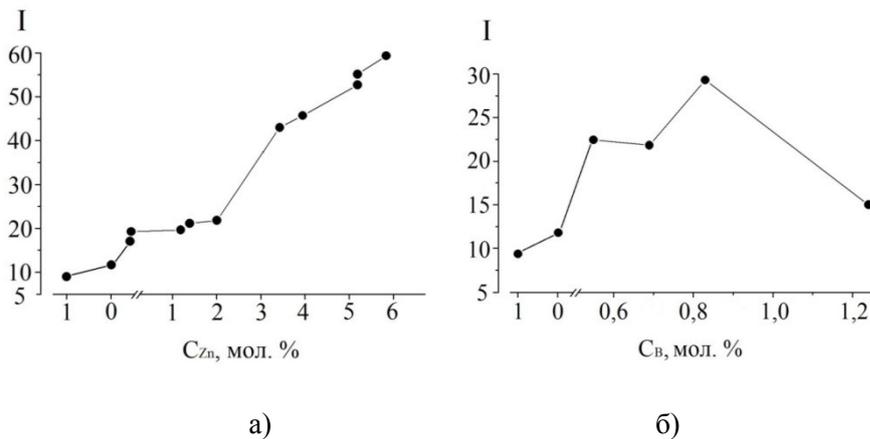


Рисунок 3 (а, б). Концентрационная зависимость относительной интенсивности линии с частотой 630 см^{-1} от концентрации Zn^{2+} (а) и B^{3+} (б) в монокристаллах НЛ.

Поскольку спектр КРС в наших экспериментах возбуждался специально излучением малой мощности (3 мВт), то влиянием эффекта фоторефракции на интенсивность линий в спектре можно пренебречь. Таким образом, только процессы разупорядочения структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с увеличением концентрации ZnO приводят к увеличению интенсивности «запрещенной» линии с частотой 630 см^{-1} $A_1(\text{TO})$.

Вклад в увеличение ширин линий в спектрах КРС при изменении состава кристалла вносит эффект разупорядочения структуры. В спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (рис. 2) ширины линий с частотами 630 и 876 см^{-1} , отвечающие, соответственно, колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров ($A_1(\text{TO})$) и валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода ($A_1(\text{LO})$), испытывают наиболее сильную концентрационную зависимость и наиболее сильные изломы. Такое поведение ширин линий обусловлено анизотропным расширением кислородных октаэдров вдоль полярной оси вследствие того, что ионный радиус катионов Zn^{2+} (0.74 \AA) больше ионных радиусов основных катионов Li^+ и Nb^{5+} (0.68 и 0.68 \AA , соответственно).

Из рис. 2 видно, что легирование небольшими количествами B^{3+} приводит к уменьшению ширин одних и увеличению ширин других линий в спектре КРС, что свидетельствует об анизотропном влиянии легирующей добавки на структуру кристалла. Полученные данные свидетельствуют о «возмущении» катионами B^{3+} кислородных октаэдров в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55 , 0.69 , 0.83 мол. % B_2O_3). Однако в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1.24 мол. % B_2O_3) наблюдается значительное сужение этих линий, что свидетельствует об уменьшении «возмущения» октаэдров.

Легирование конгруэнтного кристалла LiNbO_3 бором имеет свои особенности. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что катионы B^{3+} практически не входят в структуру кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, но определенным образом структурируют расплав. При этом монокристалл, выращенный из такого структурированного расплава обладает более высокой оптической и структурной однородностью по сравнению с $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$.

В спектре КРС номинально чистых и легированных конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 наблюдается малоинтенсивная линия с частотой 120 см^{-1} , отвечающая двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю.

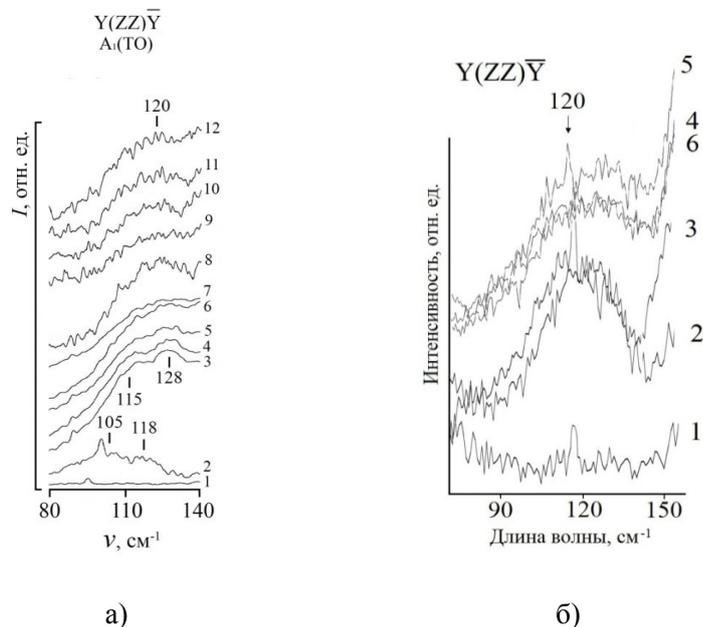


Рисунок 4 (а, б) Фрагменты низкочастотной области спектров КРС кристаллов LiNbO_3 (1), LiNbO_3 (2), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04 (3), 0.07 (4), 1.19 (5), 1.39 (6), 2.01 (7), 3.43 (8), 3.95 (9), 4.54 (10), 5.07 (11) и 5.19 (12) мол. % Zn^{2+} в кристалле) (а); $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55 (3), 0.69 (4), 0.83 (5), 1.24 (6) мол. % B_2O_3 в расплаве) (б).

Из рис. 4 (а, б) видно, что в спектре стехиометрического кристалла, отличающегося наиболее упорядоченной катионной подрешеткой и отсутствием основных структурных дефектов Nb_{Li} (ионов Nb^{5+} , находящихся в позициях ионов Li^+), линия в области 120 см^{-1} отсутствует.

Интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} в спектрах исследованных кристаллов скачкообразно ведет себя с увеличением концентрации легирующих катионов. Факт уменьшения интенсивности линии с частотой 120 см^{-1} в спектре КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.01 мол. % ZnO), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.95 мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) свидетельствует об увеличении степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в этих кристаллах, и приближении ее к степени упорядочения в стехиометрическом кристалле.

Необходимо также отметить, что интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} , согласно данным работы, чувствительна к изменению акустической добротности кристалла LiNbO_3 . Чем выше акустическая добротность, тем меньше интенсивность этой линии [11].

Заключение

В ходе работы было установлено, катионы V^{3+} определённым образом структурируют расплав, что оказывает влияние на вторичную структуру кристалла. Помимо этого, анализ спектров КРС кристаллов $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:V$ позволил сделать вывод о скачкообразном (пороговом) характере изменения чередования Li^+ , Nb^{5+} , Zn^{2+} и вакансий вдоль полярной оси кристаллов. Немонотонное уширение спектральных линий кристаллов $LiNbO_3:Zn$ свидетельствует о скачкообразном анизотропном расширении кислородных октаэдров вдоль полярной оси, т.к. ионный радиус катионов Zn^{2+} (0.74 Å) больше ионных радиусов основных катионов Li^+ и Nb^{5+} (0.68 и 0.68 Å).

Установлено, что край оптического пропускания кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (3.43÷5.19 мол. % ZnO в кристалле) сдвинут в коротковолновую область и обладает более крутым подъёмом, что свидетельствует о более высокой структурной однородности данных кристаллов. Показано, что при легировании кристалла $LiNbO_3$ катионами Zn^{2+} и V^{3+} наблюдается нелинейное уменьшение ФЭ (количество электронных ловушек Nb_{Li}).

Отмечено, что наиболее упорядоченной структурой катионной подрешётки, согласно низкочастотной области спектров КРС, являются кристаллы $LiNbO_3:Zn$ (2.01 и 3,95 мол. % ZnO , соответственно) и кристалл $LiNbO_3:V$ (1.24 мол. % V_2O_3 в шихте).

Литература

1. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. - 255 с.
2. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Springer, 2008. - 258 p.
3. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Перспективные материалы, 2011. № 2. 93-97.
4. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н. Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3:Zn$ // Неорганические материалы 2015. Т. 51. № 4. С. 428-432.
5. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Sidorov N.V., Efremov V.V., Efremov I.N., Teplyakova N.A., Manukovskaya D.V. Advanced Materials Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Springer Proceedings in Physics. V. 175. Springer, International Publishing Switzerland, 2016. 707 p.
6. Kimura H., Koizumi H.T., Uchidab, Uda S. Influence of impurity doping on the partitioning of intrinsic ionic species during the growth of $LiNbO_3$ crystal from the melt // J. Cryst. Growth. 2009. Vol. 311. P. 1553-1558.
7. Налбалдян В.В., Медведев Б.С., Налбалдян В.И., Чиненова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 6. С. 980-983.
8. Коновалова В.В. Дисс. канд. хим. наук. М., 2009. 136 с.
9. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н. Структурная однородность фоторефрактивных кристаллов ниобата лития, легированных 0,03-4,5 мол. % ZnO // Оптика и спектроскопия, 2016. Т. 120. № 4. С. 668-674.

10. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., Габаин А.А., Пикуль О.Ю., Смирнов А.Н. Исследование оптической однородности и фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и лазерной коноскопии // Оптика и спектроскопия, 2013. Т. 115. № 4. С. 597-604.
11. Умаров М., Грузиненко В., Втюрин А., Ходжибаев А. Исследование низкочастотной области спектров КРС кристаллов ниобата лития. // Компоненты и технологии, 2010. № 6. С. 138-140.

Сведения об авторах

Титов Роман Алексеевич,

техник, ИХТРЭМС КНЦ РАН, мкр. Академгородок, 26 а, e-mail: romantitrov@mail.ru

Яничев Александр Александрович,

кандидат физико-математических наук, ИХТРЭМС КНЦ РАН, старший научный сотрудник, мкр. Академгородок, 26 а, e-mail: yanichev@chemy.kolasc.net.ru

Ефремов Илья Николаевич,

младший научный сотрудник, ИХТРЭМС КНЦ РАН, мкр. Академгородок, 26 а, e-mail: iefremov@mail.ru

УДК 544.726.2:550.424

Е. В. Федотова, И. А. Мосендз, И. П. Кременецкая, С. В. Дрогобужская

ФОРМЫ ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ И НИКЕЛЯ СУНГУЛИТОМ И ТЕРМОВЕРМИКУЛИТОМ

Аннотация

В работе представлены результаты исследования сорбционных свойств сунгулита и термовермикулита по отношению к соединениям меди и никеля. Определены формы осаждения меди и никеля. Показана возможность использования термовермикулита и сунгулита для фиторемедиации техногенных ландшафтов.

Ключевые слова:

медь, никель, вермикулит, сунгулит, сорбция.

FORMS OF DEPOSITION OF COPPER AND NICKEL BY SUNGULITE AND THERMOVERMICULITE

E. V. Fedotova, I. A. Mosendz, I. P. Kremenetskaya, S. V. Drogobuzhskaya

Abstract

In this work the results of the sorption properties study of the sungulite and thermovermiculite with respect to copper and nickel compounds has been presented. Forms of copper and nickel precipitation are determined. The possibility of using thermovermiculite and sungulite for phytoremediation of man-made landscape was shown.

Keywords:

copper, nickel, vermiculite, sungulite, sorption.

Введение

Для ремедиации антропогенно-нарушенных территорий вблизи предприятий цветной металлургии сотрудниками Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН) отобрана проба вермикулит-сунгулитовых отходов (ВСО) в количестве 5 тонн. Благодаря наличию в данных отходах сунгулита и вермикулита их можно использовать в технологии рекультивации техногенной пустоши, где термически модифицированный вермикулит применяется в качестве гидропонной основы для выращивания травяного покрова. Исследован минеральный и химический состав отходов, разработаны способы получения различных продуктов природоохранного назначения.

Вермикулит-сунгулитовые отходы представляют собой вскрышные породы флогопитового карьера ООО «Ковдорслюда», расположенного на территории Мурманской обл., г. Ковдор. Данные отходы занимают площадь более 10 га, содержат сотни тысяч тонн вермикулита и сунгулита [1].

Сунгулит – местное, ныне устаревшее название минерала слоистого строения [2]. Рентгеновский анализ образцов показал, что структура минерала соответствует lizardиту. По современной классификации он относится к филлосиликатам из группы каолина-серпентина [3]. Химическая формула – $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Магний может изоморфно замещаться Fe, Ni, Mn. Жирный на ощупь сунгулит содержит большое количество воды. Потери массы при прокаливании составляют более 16 %.

Вермикулит – водный филлосиликат Mg, Fe(III), Al с гидроксилом, относящийся к группе смектитов. Химическая формула – $(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot 8H_2O$. Обладает высокой емкостью катионного обмена. Потери массы чистого вермикулита при прокаливании – 18-21%.

В настоящей работе исследованы сорбционные свойства сунгулита и термовермикулита по отношению к соединениям меди и никеля – основных экотоксикантов предприятий цветной металлургии Мурманской области. Главной задачей исследования является определение форм осаждения меди и никеля.

Экспериментальная часть

Материалы

В работе использовали пробу практически мономинерального сунгулита, отобранного из ВСО. Материал измельчали с применением фарфоровой мельницы до размера частиц менее 0,08 мм. Термовермикулит, полученный из вермикулитового концентрата (фракция +1-2), обжигали на электрической модульно-спусковой печи (ЭМСП), разработанной по концепции А.И. Нижегородова [4, 5], при температуре 800-850 °С.

Методика проведения эксперимента

Растворы меди и никеля с концентрацией 10, 20, 100, 200, 300 и 400 мг/л готовили с использованием реактивов – кристаллогидратов сульфатов меди и никеля квалификации х.ч. В полученные растворы добавляли сунгулит или вермикулит в количестве 10 г/л и выдерживали в течение 7 суток для установления химического равновесия. По окончании эксперимента определяли pH суспензии с помощью иономера И-160М. Каждую пробу фильтровали с помощью вакуумного насоса через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. В полученных осадках анализировали водорастворимые, доступные и кислоторастворимые формы компонентов. Осадки сначала обрабатывали водой в соотношении 5 г на 100 мл, выдерживали 30 минут,

фильтровали через фильтр «синяя лента», фильтрат собирали для дальнейшего анализа. Далее осадки обрабатывали ацетатно-аммонийным буферным раствором и 0,1н раствором азотной кислоты при тех же соотношениях Т:Ж.

Анализ фильтратов проводили на масс-спектротоме с индуктивно связанной плазмой ELAN 900 DRC-e (Perkin Elmer). Обработку результатов выполняли с использованием программного обеспечения Microsoft Excel 2016.

Результаты и обсуждение

С увеличением концентрации исходного раствора содержание меди и никеля в осадках закономерно возрастает (рис. 1). Следует отметить, что для двух сорбентов зависимости $\Gamma = f(C_{исх})$ практически не отличаются для никеля, а для меди сорбция на сунгулите значительно выше по сравнению с вермикулитом. Сорбция никеля на вермикулите и сунгулите, а также меди на вермикулите не превышает величины 60 мг-экв/100г, в то время как в системе медь-сунгулит данный показатель при концентрациях 300-400 мг/л составляет 80 мг-экв/100г. Следует отметить, что в опытах по извлечению меди из растворов с концентрацией 100-400 мг/л значения рН суспензий на 1,5-2 ед. рН меньше, чем в экспериментах по осаждению никеля.

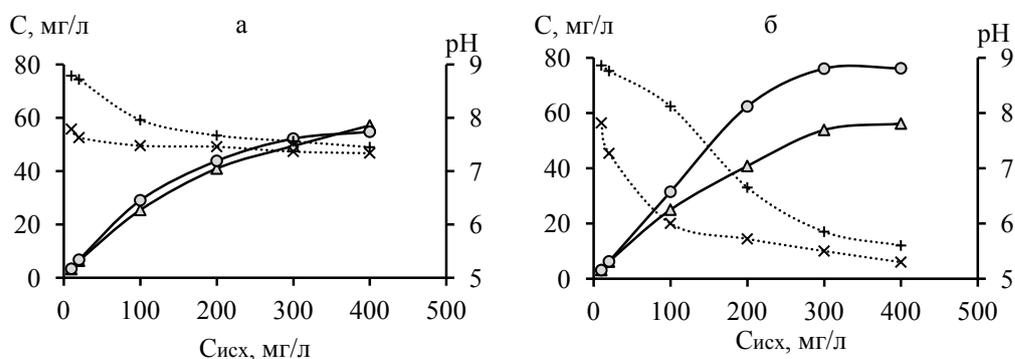


Рис. 1. Концентрации металлов (○, Δ) и рН суспензий (+, ×) в опытах по осаждению никеля (а) и меди (б) сунгулитом (○, +) и термовермикулитом (Δ, ×) из сульфатных растворов

Изотерма сорбции меди на сунгулите относится к выпуклым изотермам и ее можно охарактеризовать как изотерму осаждения (рис. 2). На вермикулите вплоть до равновесной концентрации порядка 1 ммоль/л изотермы сорбции меди и никеля совпадают.

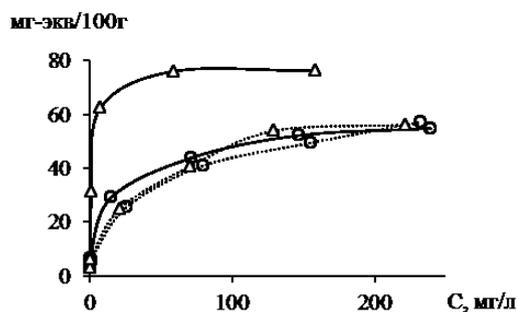


Рис. 2. Изотермы сорбции меди (Δ) и никеля (○) на сунгулите (—) и вермикулите (---)

В процессе взаимодействия растворов с сунгулитом и вермикулитом происходит не только извлечение меди и никеля из растворов, но и выщелачивание компонентов из минералов. На рисунке 3 показано соотношение между количеством осажденных металлов и перешедших в раствор обменных катионов: Mg из сунгулита, а также Mg и K из вермикулита. О разрушении силикатной матрицы можно судить по концентрации кремния в растворе [6].

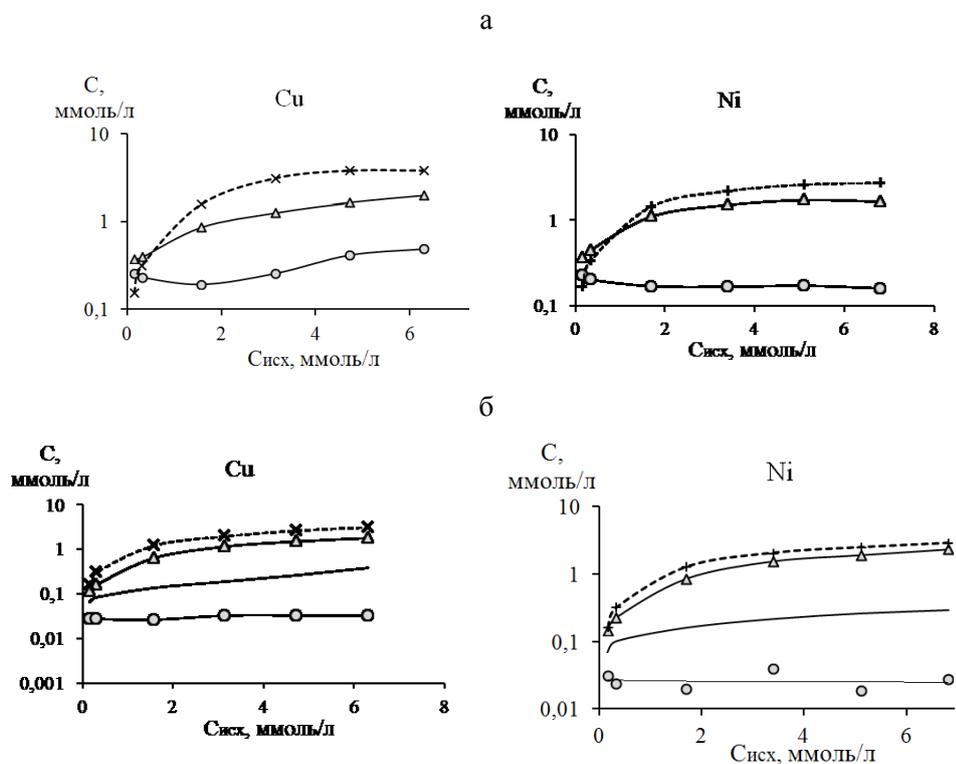


Рис. 3. Соотношение между количеством осажденных меди (×) и никеля (+) и перешедших в раствор обменных катионов магния (Δ), калия (—) и кремния (○) в опытах с сунгулитом (а) и термовермикулитом (б) при расходе реагента 1 г на 100 мл

В опытах с сунгулитом содержание растворенного кремнезема на порядок больше по сравнению с вермикулитом, т.е. сунгулит – химически менее стойкий минерал. В области низких концентраций количество магния, перешедшего в раствор, и металлов, извлеченных вермикулитом, являются сопоставимыми величинами, в то время как в опытах с сунгулитом магния в раствор переходит больше.

В опытах с вермикулитом отношение магния к кремнию в растворе существенно больше, по сравнению с сунгулитом, что свидетельствует о протекании на вермикулите преимущественно процесса ионного обмена, причем он идет более интенсивно в опытах с никелем (рис. 4). О влиянии механизма сорбции металлов, и, в частности, процесса ионного обмена на геохимическую подвижность судили на основании результатов определения форм миграции.

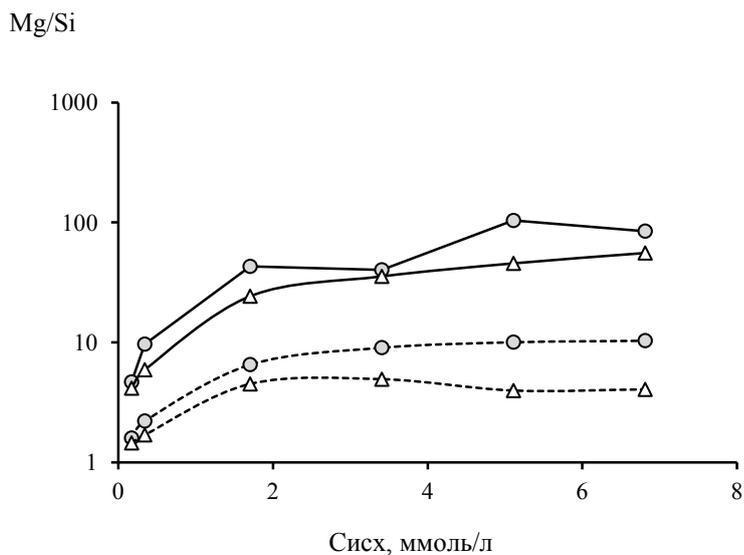


Рис. 4. Молярное отношение Mg/Si в жидкой фазе суспензий, полученных в результате взаимодействия сунгулита (---) и термовермикулита (—) с растворами меди (Δ) и никеля (\circ) в зависимости от исходной концентрации металлов

В ходе работы экспериментально определены формы нахождения металлов в полученном осадке (в том числе водорастворимые, доступные, кислоторастворимые) и рассчитано содержание остаточной формы, связанной со структурой минерала. Исходя из полученных данных найдено суммарное содержание водорастворимых и доступных форм, которые объединили в категорию слабосвязанных форм. На рисунке 5 представлено суммарное содержание слабосвязанных и кислоторастворимых форм, а также суммарная сорбция металлов.

Анализ полученных данных показал, что соотношение между содержанием различных форм металлов в отработанном сорбенте зависит как от свойств металла, так и от вида сорбента. Результаты, полученные в опыте с исходной концентрацией 10 мг/л, представлены в таблице 1.

Тот факт, что наиболее высокое содержание структурной формы металла наблюдается при взаимодействии никельсодержащего раствора с вермикулитом, свидетельствует о реализации известной возможности образования никелевой формы вермикулита. В других вариантах эксперимента также наблюдается процесс образования металлсодержащих минеральных фаз, за счет которого происходит снижение их подвижности. Отношение прочно связанных форм (сумма структурных и кислоторастворимых) к суммарному содержанию металлов в осадке, полученном в результате взаимодействия с природными сорбентами, уменьшается в ряду Ni (вермикулит) – Ni (сунгулит) – Cu (вермикулит) – Cu (сунгулит).

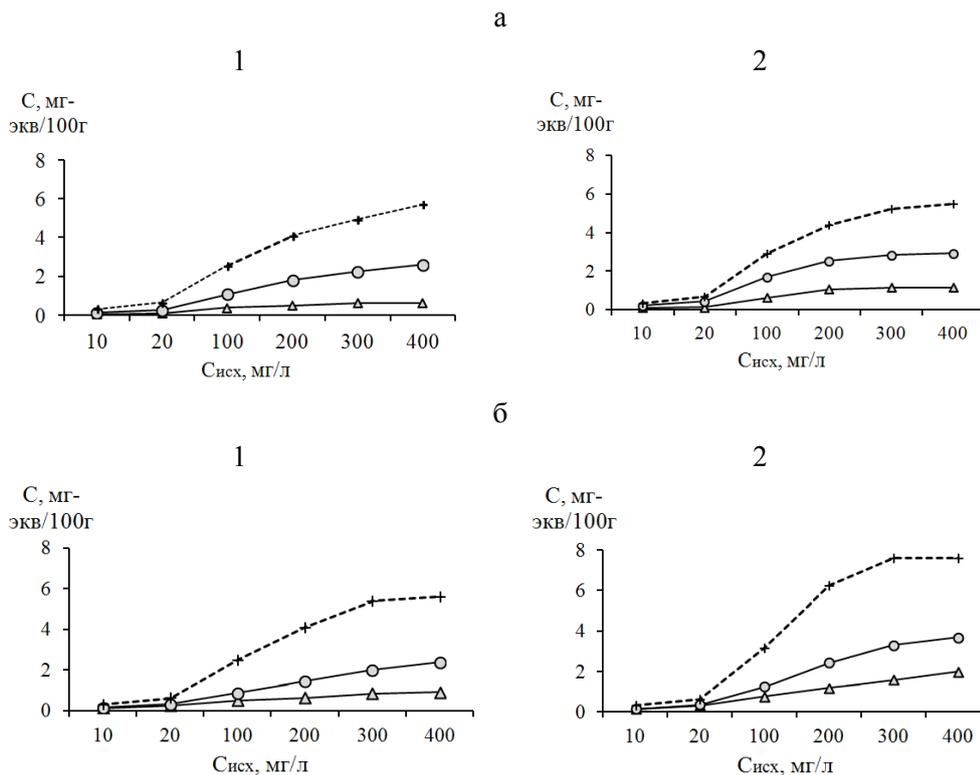


Рис. 5. Суммарная сорбция (+) никеля (а) и меди (б) вермикулитом (1) и сунгулитом (2), а также распределение сорбированных металлов по формам геохимической миграции – слабо связанная форма (Δ), сумма слабо связанной и кислоторастворимой форм (o)

Таблица 1. Геохимическая подвижность никеля и меди, сорбированных термовермикулитом (ТВ) и сунгулитом (СН), из раствора с исходной концентрацией металла 10 мг/л

Металл	Сорбент	Равновесн. конц., мг/л	Сорбция, мг/100 г					Прочносвяз./ суммарн., %
			Сум-марная	Слабо связанные		Прочно связанные		
				Водо-раств.	Доступн.	Кислото-раств.	Структурная	
Ni	ТВ	0,41	9,6	0,009	1,2	2,5	5,9	88
	СН	0,04	10,0	0,003	2,6	4,4	3,0	74
Cu	ТВ	0,11	9,9	0,042	3,8	1,7	4,4	61
	СН	0,15	9,9	0,028	4,4	0,5	4,9	55

Выводы

1. Исследован процесс извлечения меди и никеля из сульфатных растворов сунгулитом и термовермикулитом. Определены формы нахождения металлов в полученном осадке.

2. Установлено, что помимо осаждения металлов наблюдается частичное растворение сорбентов, причем термовермикулит разрушается в меньшей степени по сравнению с сунгулитом.

3. Предложен такой механизм извлечения металлов из раствора, как ионный обмен, за счет которого происходит образование структурной формы металла и снижение его геохимической подвижности.

4. Сунгулит и термовермикулит могут быть использованы в технологиях фиторемедиации техногенно загрязненных территорий.

Литература

1. Кременецкая И.П., Алексеева С.В., Рухленко Е.Д., Лашук В.В., Бастрыгина С.В., Иванова Л.А., Терещенко С.В. Материалы природоохранного назначения из отходов добычи флогопита // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. №2. С. 18-23.
2. Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова // СПб: Изд-во "Роза ветров". 2011. 224 с.
3. Кременецкая И.П., Лашук В.В., Волочковская Е.Ю., Дрогобужская С.В., Морозова Т.А. Применение магнезиально-силикатного реагента для очистки от тяжелых металлов природно-антропогенных водных источников, расположенных в зоне воздействия ОАО "Кольская ГМК" (площадка Мончегорск) // Цветные металлы. 2012. №7. С.35-40.
4. Нижегородов А.И. Развитие концепции энерготехнологических агрегатов для обжига вермикулитовых концентратов на базе электрических модульно-спусковых печей // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 1/2. С. 36–44.
5. Nizhegorodov A.I. Theory and practical use of modular-pouring electric furnaces for firing vermiculite // Refractories and Industrial Ceramics. 2015. Vol. 56. No. 4. P. 361–365.
6. Damien Daval, Roland Hellmann, Isabelle Martinez, Sophie Gangloff, Francois Guyot. Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO₂ // Chemical Geology 351 (2013). P. 245-256.

Сведения об авторах

Федотова Екатерина Васильевна,

студент 3-го курса Апатитского филиала Мурманского государственного технического университета

E-mail: fev-05-02@ya.ru

Мосендз Ирина Александровна,

аспирант, младший научный сотрудник лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: mosendz@chemy.kolasc.net.ru

Кременецкая Ирина Петровна,

кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: kremen@chemy.kolasc.net.ru

Дрогобужская Светлана Витальевна,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических и оптических методов анализа Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

УДК 543.05, 546.9

А. А. Широкая, С. В. Дрогобужская

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО АМИНОКАРБОКСИЛЬНОГО ВОЛОКНА ФИБАН АК-22 ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация

Изучены сорбционные процессы, протекающие при извлечении металлов платиновой группы полиакрилонитрильным аминокарбоксильным волокном ФИБАН АК-22 из модельных растворов, содержащих платину, палладий, родий, рутений, осмий и иридий. Исследовано влияние ультрафиолетового излучения, а также серной и азотной кислоты на сорбцию металлов платиновой группы. Дана оценка пригодности волокна ФИБАН АК-22 для извлечения платиновых металлов из растворов сложного состава.

Ключевые слова:

полиакрилонитрильное волокно, ФИБАН, металлы платиновой группы, сорбционное извлечение.

A. A. Shirokaya, S. V. Drogobuzhskaya

APPLIED OF POLYACRYLONITRILE AMINO-CARBOXYL FIBER FIBAN AK-22 FOR THE EXTRACTION OF THE PLATINUM METALS

Abstract

The sorption process by extraction platinum group metals of polyacrylonitrile amino-carboxyl fiber FIBAN AK-22 of model solutions containing platinum, palladium, rhodium, ruthenium, osmium and iridium was studied. The research of the influence of ultraviolet radiation on the sorption of platinum group metals presented in this work. The suitability of fiber FIBAN AK-22 for extraction of platinum metals from solutions of complex composition was given.

Keywords:

polyacrylonitrile fiber, FIBAN, platinum metals, sorption extraction, chloride and chloride-sulfate solutions.

Введение

Технологические особенности горно-металлургических схем переработки руд, содержащих металлы платиновой группы, включают стадии, приводящие к потере драгоценных металлов. Так как потребление и цена на платиновые металлы (ПМ) возрастает, требуются разработки в области извлечения этих металлов в цикле обогащения, поскольку именно здесь теряется их основная масса. Поэтому в настоящее время перспективны поиски способов извлечения ПМ из отвальных продуктов и технологических растворов. Таким образом, существует проблема, которую можно решить, используя сорбционные методы извлечения. Оптимальными сорбентами для этих целей могут служить хелатные волокна с полиакрилонитрильной матрицей и привитыми карбоксильными и аминогруппами, синтезированные в Институте физико-органической химии НАН Беларуси. Создано несколько модификаций волокон ФИБАН, которые отличаются по оптимальной емкости и рабочему диапазону температур. Данная работа посвящена сорбционному извлечению ПМ волокном ФИБАН АК-22, которое обладает большей стойкостью к повышенным температурам (до 120-140 °С). Способ извлечения платиновых металлов с применением волокон данного типа выгодно отличается от конкурентов своей простотой исполнения, технологичностью,

низкой стоимостью волокнистого сорбента, он достаточно эффективен, а также, что немаловажно, дает возможность работать с многокомпонентными системами.

Целью работы было получение данных по сорбции платиновых металлов волокном ФИБАН АК-22 из различных сред, изучение УФ-спектров растворов, содержащих элементы платиновой группы, изучение влияния ультрафиолетового излучения на процесс и скорость сорбции.

Материал и методика исследований

Исходные растворы ПМ с массовой концентрацией металла 1 *г/л* готовили на фоне 3*М* HCl для стабильности раствора. В качестве исходных реагентов использовали: PdCl₂, RhCl₃·4H₂O, Ru(OH)Cl₃, H₂PtCl₆·6H₂O, IrCl₄·H₂O, K₂OsCl₆. Модельные растворы готовили непосредственно перед проведением экспериментов. При изучении влияния хлорид-иона нужной концентрации достигали введением в раствор навески NaCl. Влияние сульфат-иона и нитрат-иона оценивалось путем введения в модельный раствор рассчитанного количества концентрированных H₂SO₄ и HNO₃ квалификации осч. Все экспериментальные работы проводились в статических условиях (при постоянном перемешивании на лабораторных перемешивающих устройствах LS 110 (LOIP, Россия) с возможностью нагрева платформы (до 100°C) и laboratory shaker type 358s (Elpan, Польша) при скорости вращения 110-125 *об./мин.*) при комнатной и повышенной температуре (70°C). Масса навески волокна - 0,1 *г*. Предварительно волокно переводили в хлоридную форму и доводили pH промывных вод до значения 3-3,5. Время контакта фаз - 2 *часа*.

Влияние ультрафиолетового излучения оценивали путем его непосредственного воздействия на систему, для чего была создана УФ-платформа размером 8×8 *см* с 16 светодиодными лампами. Мощность установки составляла 0,96 *Вт*, длина волны светового излучения – 300-400 *нм*. Приготовленный модельный раствор приливали к волокну в коническую колбу и помещали на УФ-платформу, установленную на перемешивающем устройстве LS 110 и накрывали образец светонепроницаемой бумагой. Для исследования кинетики сорбции при ультрафиолетовом излучении оценивали степень извлечения ПМ, отбирая аликвотный объем раствора через 5, 20, 40 и 60 *минут*. Сорбцию проводили без нагревания из растворов платиновых металлов при концентрации хлорид-иона 1 *моль/л* и при заданном значении pH~1, которое достигалось путем введения NaOH в исследуемый образец, объем щелочи контролировали и учитывали при расчетах. Для измерения pH использовали иономер pH-150 (Россия).

Для оценки стабильности комплексных соединений платиновых металлов в модельных растворах были получены УФ-спектры всех ПМ в присутствии 3*М* HCl, при изменении pH среды, температуры, а также после взаимодействия с волокном ФИБАН АК-22. Измерения проводились на спектрофотометре SPECORD M40 (Carl Zeisse, Германия). Полученные спектры переводили в цифровой вид для возможности сопоставления всех линий и оценки влияния среды на перестройку комплексов.

Массовую концентрацию платиновых металлов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ELAN 9000 DRC-e, Perkin Elmer, США).

Результаты и их обсуждение

Несмотря на то, что ранее проведенные исследования по сорбции платиновых металлов из хлоридных растворов показали хорошие результаты и были достигнуты высокие степени извлечения для всех металлов, в особенности для платины, палладия и иридия, степени извлечения которых близки к 100% и достигаются за несколько минут взаимодействия с волокном [1], необходимо было оценить сорбцию ПМ из модельных растворов, варьируя концентрации хлорид-иона, нитрат-иона и сульфат-иона. Установлено, что при постоянной концентрации хлорид-иона 0,5 моль/л и варьировании концентрации серной кислоты в модельном растворе от 0,5 до 3 моль/л степени извлечения всех платиновых металлов, кроме осмия, превышают 98% и практически не изменяются при изменении концентрации сульфат-ионов и температуры. Степень извлечения осмия превышает 96% и возрастает при увеличении концентрации серной кислоты в растворе. Аналогичная картина наблюдается при извлечении ПМ из растворов с постоянной концентрацией хлорид-иона 1 моль/л. В данном случае степень извлечения осмия превышает 93% и также увеличивается с ростом концентрации сульфат-ионов, степени извлечения других платиновых металлов превышают 97% [2].

Исследования по влиянию нитрат-ионов на процесс сорбции ПМ показали, что при постоянной концентрации хлорид-иона 0,5 моль/л и варьировании азотной кислоты от 0,5 до 3 моль/л наблюдается снижение степеней извлечения всех ПМ с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе. Аналогичные изменения происходят при концентрации хлорид-иона 1 моль/л. Температурное влияние на процесс отсутствует. При введении в систему соляной кислоты до 3 моль/л, степени извлечения ПМ снижаются в 1,5 - 3 раза. Для платины, палладия, осмия и иридия при концентрации азотной кислоты 3 моль/л и соляной - 3 моль/л, степени извлечения не превышают 30-35 % [3].

Эксперименты по изучению УФ-спектров хлоридных комплексов ПМ проводились с исходными растворами металлов в 3М HCl и после нейтрализации до pH=1 и pH=3. Получены спектры растворов ПМ после нагревания до 50°C и 70°C в течение 20, 40 и 60 мин.; а также спектры растворов после взаимодействия с сорбентом в течение 10, 30 и 60 мин.

УФ-спектры хлоридных растворов палладия, иридия и родия, показывают, что при изменении кислотности среды спектр не изменяет свою форму, то есть перестройки комплексов не происходит. Спектры растворов после взаимодействия с волокном ФИБАН АК-22 подтверждают быструю кинетику сорбции иридия, об этом свидетельствует отсутствие максимумов поглощения, соответствующих хлоридному комплексу данного элемента уже через несколько минут после контакта фаз. Родий обладает более медленной кинетикой сорбции, поэтому через 30 мин. взаимодействия с сорбентом хлоридный комплекс этого элемента все ещё регистрируется в спектре. Форма спектра палладия при сорбции из раствора с pH=1 сохраняется, но при меньших значениях оптической плотности, причем сорбция палладия при pH=3 протекает быстрее, поскольку этот элемент в данных условиях не регистрируется. Спектр рутения при pH=3 и нагревании до 70°C сильно отличается от формы спектра исходного раствора, что может свидетельствовать о процессе гидролиза. Изменение картины наблюдается для осмия, но для уточнения перестройки его комплексов необходимы дополнительные исследования.

Для оптимизации сорбционного процесса в ряде случаев используют физические методы – СВЧ, ультразвук, УФ-облучение. Методика эксперимента по изучению влияния ультрафиолетового (УФ) излучения на процесс сорбции платиновых металлов полиакрилонитрильным волокном ФИБАН АК-22 описана выше. Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 1-3.

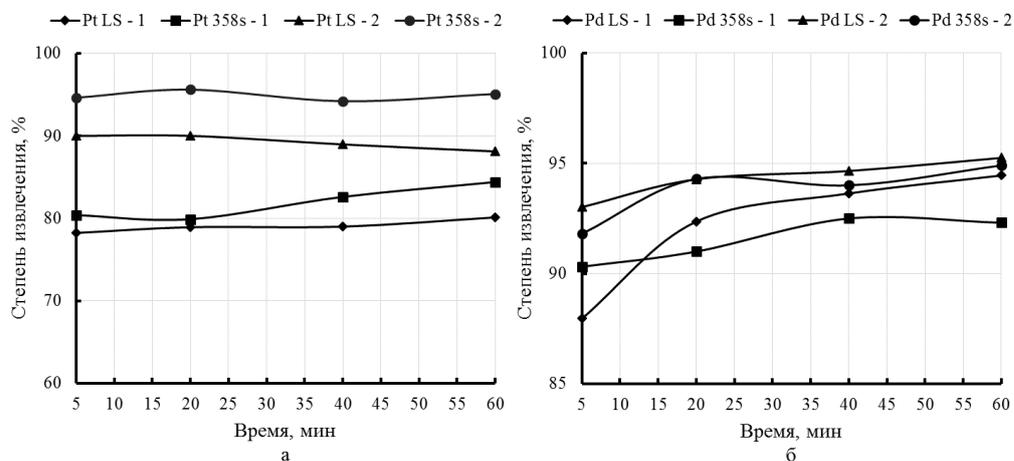


Рисунок 1 – Кинетика извлечения платины (а) и палладия (б) при воздействии УФ-излучения (LS) и без него (358s) при рН = 1 (1) и при [Cl⁻]=1М (2)

Из рисунков 1 и 2 следует, что ультрафиолетовое излучение не оказывает существенного влияния на процесс сорбции платины и палладия ПАН- волокном ФИБАН АК-22, большее влияние имеет изменение рН среды и при введении в систему NaOH степени извлечения несколько снижаются. Наблюдается замедление процесса сорбции палладия при рН=1 при воздействии УФ-излучения в первые 20 мин., причем через 20 мин. взаимодействия с сорбентом степень извлечения палладия из раствора, облученного УФ, несколько выше и превышает 90% независимо от кислотности раствора.

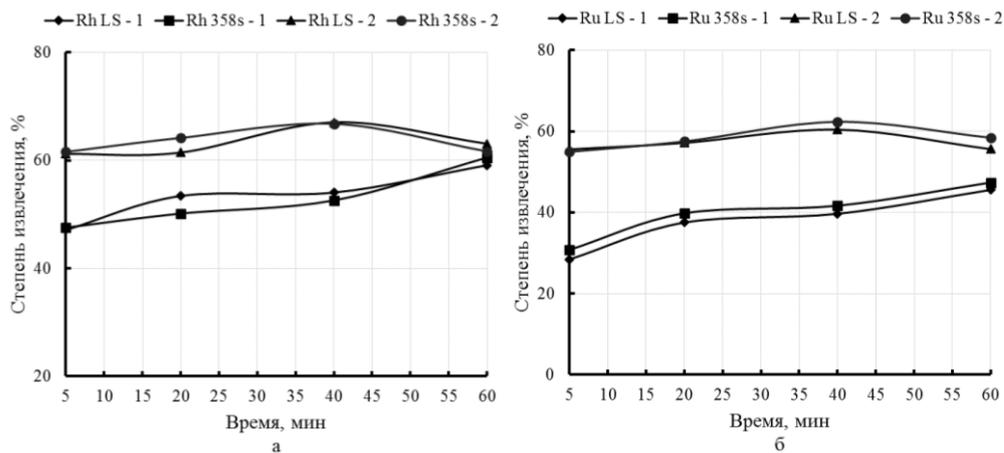


Рисунок 2 – Кинетика извлечения родия (а) и рутения (б) при воздействии УФ-излучения (LS) и без него (358s) при рН = 1(1) и при [Cl⁻]=1М (2)

Поведения родия и рутения в одинаковых условиях эксперимента (рис.2) очень схожи между собой, но извлечение рутения несколько ниже, особенно при pH=1, его степени сорбции в первые 20-40 минут варьируются от 30 до 40%, возрастая с увеличением времени взаимодействия раствора с волокном. Ультрафиолетовое излучение в диапазоне 300-400 нм не влияет на извлечение этих элементов.

Как показано на рисунке 3, ультрафиолетовое излучение сильно снижает скорость сорбции осмия из растворов с $[Cl^-] \sim 1$ моль/л в первые 20 мин., в то время как без воздействия УФ равновесие в системе достигается за 5 мин.. Причем эффективность извлечения осмия при pH=1 снижается незначительно. Степени извлечения иридия превышают 90% при извлечении из раствора с концентрацией хлорид-иона 1 моль/л, и 95% уже в первые 5 мин. взаимодействия с ФИБАН АК-22 при извлечении из раствора с заданным значение pH=1.

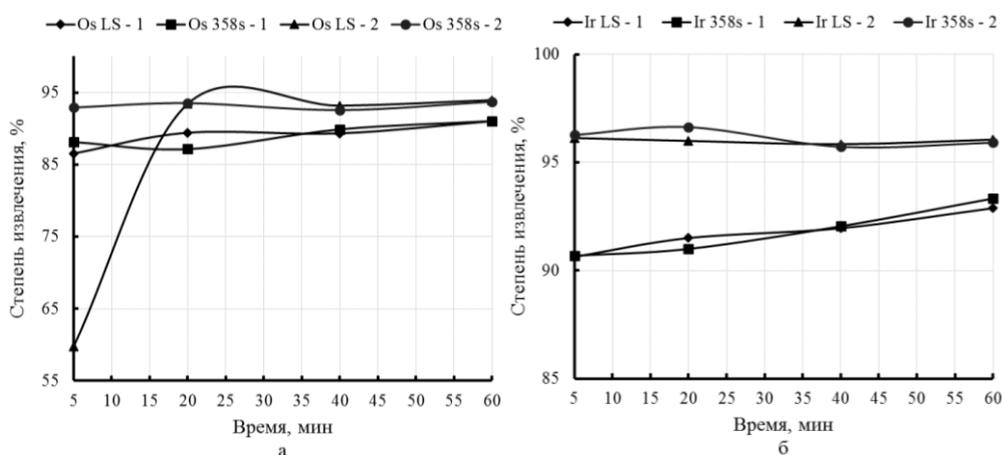


Рисунок 3 – Кинетика извлечения осмия (а) и иридия (б) при воздействии УФ-излучения (LS) и без него (358s) при pH = 1 (1) и при $[Cl^-] \sim 1M$ (2)

Выводы

В ходе работы получены новые данные по сорбции платиновых металлов полиакрилонитрильным волокном ФИБАН АК-22. Изучены УФ- спектры платиновых металлов, показано отсутствие изменений и перестроек комплексов при нагревании и при изменении кислотности исследуемых растворов иридия, палладия и родия. Установлена быстрая кинетика сорбции иридия. Изучено влияние ближнего УФ- излучения на процесс сорбции ПМ, показано, что УФ не оказывает значительного влияния на сорбционные процессы.

Проведенные исследования доказывают возможность сорбционного извлечения ПМ данным типом волокна, что позволяет применять их для работы с различными растворами сложного состава.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Авторы выражают благодарность Новикову Андрею Игоревичу, м.н.с. ИХТРЭМС КНЦ РАН за разработку и создание УФ - платформы.

Литература

1. Широкая А.А., Дрогобужская С.В. Влияние хлорид-иона на извлечение благородных металлов из модельных растворов волокном ФИБАН АК-22 // Сборник докладов IX науч.-технич. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов (Апатиты, 15-17 апреля 2015 г.) / Мин. обр. и науки Мурманской области. – Апатиты: КНЦ РАН, 2016 – с. 133-137.
2. Широкая А.А., Черкун Ю.А., Дрогобужская С.В. Изучение влияния серной кислоты на извлечение благородных металлов из модельных растворов волокном ФИБАН АК-22 // Сборник докладов IX науч.-технич. Конф. молодых ученых, спец-в и студентов вузов (Апатиты, 15-17 апреля 2015 г.)/ Мин. обр. и науки Мурманской области. – Апатиты: КНЦ РАН, 2016 – с. 130-133.
3. Черкун Ю.А., Широкая А.А., Дрогобужская С.В. «Сорбционное извлечение платиновых металлов из хлоридно-нитратных и хлоридно-сульфатных растворов волокном ФИБАН АК-22» //Сборник тезисов X межрегиональной науч. – техн. конф. молодых ученых, спец-в и студентов вузов, Апатиты 20-22 апреля 2016 г./ Мин. обр. и науки Мурманской области. – Апатиты: КНЦ РАН, 2016 – с. 138-141.

Сведения об авторах

Широкая Анна Александровна,

аспирант, младший научный сотрудник, ИХТРЭМС КНЦ РАН, serenity.ksc@mail.ru.

Дрогобужская Светлана Витальевна,

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН, Drgo_sv@chemistry.kolasc.net.ru.

УДК: 535.36:548

А. М. Шувалова, А. А. Яничев, А. А. Габаин

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА ПО ПАРАМЕТРАМ ИНДИКАТРИСЫ РАССЕЯННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Аннотация

По параметрам рассеянного излучения были определены значения напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей в номинально чистых монокристаллах ниобата лития стехиометрического ($R=Li/Nb=1$) и конгруэнтного ($R=0,946$) состава, а также конгруэнтного состава, легированных катионами Mg^{2+} , V^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Показано, что при длине волны возбуждающего излучения $\lambda=532$ нм наибольшими значениями напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей обладают, соответственно, кристаллы $LiNbO_3:Y$ [0,46 мол. %] и $LiNbO_3$ стех.; наименьшими - $LiNbO_3:Zn$ [0,018 мол. %] и $LiNbO_3:Cu$ [0,007 мол. %]: Gd [0,02 мол. %], соответственно.

Ключевые слова:

монокристалл ниобата лития, фоторефрактивный эффект, фотовольтаическое поле, диффузионное поле

A. M. Shuvalova, A. A. Yanichev, A. A. Gabain

INVESTIGATION OF PHOTOREFRACTIVE PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS WITH DIFFERENT COMPOSITION BY SCATTERED LIGHT PARAMETERS

Abstract

The values of the photovoltaic and diffusion fields intensities in nominally pure lithium niobate single crystals of stoichiometric ($R = \text{Li/Nb} = 1$) and congruent ($R = 0.946$) compositions and congruent composition doped with Mg^{2+} , B^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} cations were determined by the parameters of scattered light. It is shown that at a wavelength of the exciting radiation $\lambda = 532$ nm crystal $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ [0,46 mol. %] and crystal LiNbO_3 stoich. are characterized by the largest values of the photovoltaic and diffusion fields intensities, correspondingly; crystal $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [0,018 mol. %] and crystal $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ [0,007 mol. %]: Gd [0,02 mol. %] are characterized by the lowest ones, correspondingly.

Keywords:

lithium niobate single crystal, photorefracton, photovoltaic field, diffusion field

Введение

Фоторефрактивный кристалл ниобата лития, благодаря уникальному набору свойств, нашел широкое применение в качестве функционального материала устройств преобразования излучения, голографической записи информации и др. [1-3].

При взаимодействии кристалла НЛ с лазерным излучением кристалле возникает пространственное разделение заряда, что приводит к возникновению внутреннего электрического поля и локальным изменениям показателя преломления. Это, в свою очередь, приводит к проявлению фоторефрактивного рассеяния света. Исследование параметров рассеянного вследствие фоторефрактивного эффекта света является важным методом экспериментальной оценки фотоэлектрических полей в кристалле. Подобные исследования чрезвычайно важны с точки зрения создания новых функциональных материалов на основе монокристалла ниобата лития с контролируемыми структурными и фоторефрактивными характеристиками [4].

Одним из наиболее важных свойств кристалла НЛ как фазы переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме является возможность варьирования стехиометрии и катионного состава кристалла, а, следовательно, и его характеристик путем легирования различными примесями. Так, например, легирование НЛ катионами «нефоторефрактивных» примесей (Zn , B , Gd , Y , Mg и др.) приводит к уменьшению величины фоторефрактивного эффекта. В свою очередь, легирование катионами «фоторефрактивных» примесей (Cu , Fe и др.) позволяет повысить фоторефрактивный отклик кристалла, что, например, необходимо при использовании НЛ для голографической записи информации.

В данной работе по параметрам рассеянного излучения при длине волны возбуждающего излучения $\lambda=532$ нм были определены значения напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей в номинально чистых монокристаллах ниобата лития стехиометрического ($R=\text{Li/Nb}=1$) и конгруэнтного ($R=0,946$) состава, а также конгруэнтного состава, легированных катионами Mg^{2+} , B^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

Методика эксперимента

Исследованные в данной работе монокристаллы НЛ выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2» по единой методике. Использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития с высокой насыпной плотностью, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН, позволяющая получать абсолютно бесцветные (water white) номинально чистые монокристаллы ниобата лития. Легирующая примесь вводилась в шихту в виде MeO [легирующий металл] квалификации ОсЧ. Подробно методика роста кристаллов и приготовление шихты описаны в работе [5]. Особое внимание было уделено контролю концентрации следовых количеств примесных многозарядных катионов (Fe, Rh, Cu, и др.), поскольку их присутствие, наряду с собственными дефектами с локализованными на них электронами, определяют величину фоторефрактивного эффекта. Содержание указанных примесей не превышало $5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ вес. %.

Образцы для исследований имели форму параллелепипедов с ребрами, параллельными кристаллофизическим осям X, Y, Z. Ось Z совпадала по направлению с полярной осью кристалла P_s . Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Регистрация параметров индикатрисы рассеянного излучения в кристаллах ниобата лития разного состава осуществлялась с помощью установки, принципиальная схема которой изображена на рис. 1. Излучение лазера Spectra Physics 2018-RM ($\lambda = 532$ нм, $P = 160$ мВт) (1) заводится в светонепроницаемую камеру (2), где рассеивается на исследуемом кристалле ниобата лития (3). Рассеянное излучение регистрируется фотодиодом (4), сигнал с которого поступает на мультиметр (5).

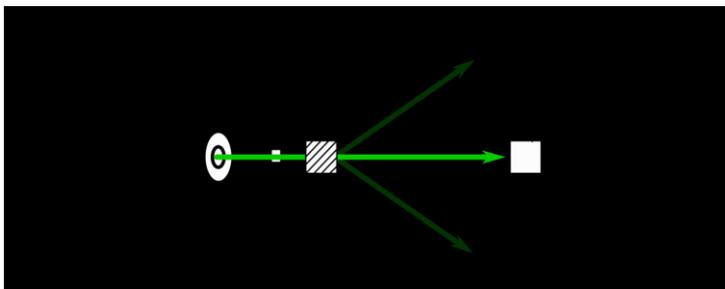


Рисунок 1 — Принципиальная схема экспериментальной установки для определения интенсивности и угла рассеянного излучения

Кристалл устанавливался так, чтобы направление главной оптической оси совпадало с направлением поляризации (вектор E) лазерного излучения. При таком взаимном расположении оси Z и вектора E сечение рассеянного излучения представляло собой «перевернутую восьмерку». Фотодиод располагался так, что имелась возможность изменять его положение в плоскости падения для измерения угла раскрытия индикатрисы и интенсивности рассеянного излучения при разных углах. Нулевое значение угла определяло направление луча накачки. Отрицательный и положительный углы соответствовали отрицательному и положительному направлениям полярной оси, соответственно.

Сначала фотодиод устанавливался в центральной области картины рассеяния, далее его положение изменяли с шагом в 3° в положительном и отрицательном направлениях и фиксировали показания мультиметра, установленного в режим амперметра. При каждом измерении ожидали стабилизации показания прибора, когда процессы перекачки энергии сводились к минимуму.

Расчет величин фотовольтаического и диффузионного полей в исследованных кристаллах осуществлялся в программе Mathcad 15.0.

Обработка результатов и выводы

Итоговое значение величин фотовольтаического и диффузионного полей определялись по следующим формулам [6]:

$$E_{pv} = \frac{\lambda(\Gamma_{-c} + \Gamma_{+c})}{2\pi \left[n_e^2 r_{33} \sqrt{\cos\theta_s^{in} \cos\left(\frac{\theta_s^{in}}{2}\right)} + n_e n_o^2 r_{51} \sqrt{\tan\theta_s^{in} \sin\theta_s^{in} \sin\left(\frac{\theta_s^{in}}{2}\right)} \right]} \quad (1)$$

$$E_D = \frac{\lambda(\Gamma_{-c} - \Gamma_{+c})}{2\pi \left[n_e^2 r_{33} \sqrt{\cos\theta_s^{in} \cos\left(\frac{\theta_s^{in}}{2}\right)} + n_e n_o^2 r_{51} \sqrt{\tan\theta_s^{in} \sin\theta_s^{in} \sin\left(\frac{\theta_s^{in}}{2}\right)} \right]} \quad (2)$$

где E_{pv} - напряженность фотовольтаического поля, E_D - напряженность диффузионного поля, λ - длина волны, θ_s^{in} - угол рассеянного излучения, Γ_{-c} и Γ_{+c} - коэффициенты усиления (индексы «-» и «+» указывают направление рассеянного излучения против и вдоль направления полярной оси кристалла, соответственно), n_e и n_o — показатели преломления необыкновенного и обыкновенного луча, соответственно, r_{33} и r_{51} — электрооптические коэффициенты для LiNbO_3 .

Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей определялись из эмпирических уравнений, приведенных в [7]:

$$n_e = 4,5567 + 2,605 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + \frac{0,097 + 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot T^2}{\lambda^2 - (0,201 + 5,4 \cdot 10^{-8} \cdot T^2)^2} - 2,24 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda^2 \quad (3)$$

$$n_o = 4,9130 + \frac{0,1173 + 1,65 \cdot 10^{-8} \cdot T^2}{\lambda^2 - (0,212 + 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot T^2)^2} - 2,78 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda^2 \quad (4)$$

Эффективный интервал взаимодействия соответствует расстоянию между точками, где появляется рассеивающая компонента (центр рассеяния) и границей освещенной области, и может быть рассчитан следующим образом [6]:

$$l_{eff} = \frac{d}{\cos\theta_s^{in}} \text{ при } \theta_s^{in} < \arctan\left(\frac{w_p}{2d}\right), \quad (5)$$

$$l_{eff} = \frac{w_p}{2\sin\theta_s^{in}} \text{ при } \theta_s^{in} \geq \arctan\left(\frac{w_p}{2d}\right), \quad (6)$$

где w_p - диаметр падающего лазерного луча, d - ширина кристалла в направлении прохождения излучения.

Затем определяли коэффициенты усиления для положительного и отрицательного направлений главной оптической оси кристалла ниобата лития [6]

$$\Gamma(\theta_s^{in}) = \frac{1}{l_{eff}(\theta_s^{in})} \ln \frac{I_s(\theta_s^{in})}{I_{so}^\Omega(\theta_s^{in})}, \quad (7)$$

где I_s и I_{so}^Ω — интенсивности рассеянного излучения и первичного рассеяния, соответственно. В свою очередь, I_{so}^Ω определялось по формуле:

$$I_{so}^\Omega = \frac{I_{so}}{1 + (\Omega_{\pm c} \tau_{di})^2}, \quad (8)$$

где I_{so}^Ω — начальная интенсивность первичного рассеяния (падающего луча), $\Omega_{\pm c} \tau_{di}$ — расстройка частоты падающего луча вдоль и против направления полярной оси кристалла.

Определенные из уравнений 1 и 2 значения напряжённостей фотовольтаического и диффузионного полей для разных кристаллов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения напряжённостей фотовольтаического и диффузионного полей для монокристаллов ниобата лития разного состава при $\lambda=532$ нм

№	Кристалл	E_{pv} , кВ/см	E_D , кВ/см
1	LiNbO ₃ конг.	6,157	0,168
2	LiNbO ₃ :Mg [0,35 мол. %]	7,049	0,409
3	LiNbO ₃ :B [0,08 мол. %]	5,46	0,572
4	LiNbO ₃ :Gd [0,002 мол. %]:Mg [0,4 мол. %]	6,139	0,282
5	LiNbO ₃ :Gd [0,05 мол. %]	5,613	0,712
6	LiNbO ₃ :Y [0,46 мол. %]	10,2	0,597
7	LiNbO ₃ :Zn [2,93 мол. %]	6,885	0,228
8	LiNbO ₃ :Zn [0,018 мол. %]	2,909	0,278
9	LiNbO ₃ :Cu [0,007 мол. %]:Gd [0,02 мол. %]	5,848	0,064
10	LiNbO ₃ стех.	4,06	1,749

Таким образом, нами по параметрам индикатрисы рассеянного излучения была проведена количественная оценка напряжённостей фотовольтаического и диффузионного полей в фоторефрактивных монокристаллах ниобата лития разного состава. При возбуждении фоторефрактивного рассеяния света излучением лазера (160 мВт, 532 нм) наибольшим значением напряженности фотовольтаического поля обладает кристалл конгруэнтного состава, содержащий 0,46 мол. % Y, наименьшим — конгруэнтного состава, содержащий 0,018 мол. % Zn. В свою очередь наибольшим значением напряженности диффузионного поля характеризуется кристалл стехиометрического состава, наименьшим — конгруэнтного состава, содержащий 0,007 мол. % Cu и 0,02 мол. % Gd.

Литература

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. – 264 с.
2. Сидоров Н.В. Волк Т.Р. Маврин Б.Н. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. – 255 с.
3. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefracton and ferroelectric switching. Springer, 2008. - 258 p.

4. Сюй А.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Штарев Д.С., Антонычева Е.А., Гапонов А.Ю., Чехонин К.А. Фотоэлектрические поля в кристаллах ниобата лития // Оптический журнал, 2015. 82(5). С.1-5.
5. Бирюкова И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. к.т.н.: 05.17.01/ Бирюкова Ирина Викторовна. Апатиты, 2005. - 132 с.
6. Goukov M., Imlau M., Woike Th. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering // Physical Review B, 2008. 77. 235110. P.1-7.
7. Гурзядян Г.Г., В.Г. Дмитриев, Никогосян Д.Н. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике. М.: Радио и связь, 1991. - 160 с.

Сведения об авторах

Шувалова Анастасия Максимовна,

студентка 4 курса, Апатитский филиал

ФГБОУ ВО «Мурманский государственный технический университет»

Академгородок, д. 50а, e-mail: shuvas@gmail.com

Яничев Александр Александрович,

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИХТРЭМС КНЦ РАН

мкр. Академгородок, 26 а, e-mail: yanichev@chemy.kolasc.net.ru

Габаин Алексей Анатольевич,

инженер, ИХТРЭМС КНЦ РАН

мкр. Академгородок, 26 а, e-mail: fleischermed@gmail.com

УДК 544.773.3

В. А. Щербаков, Л. Х. Хасанова, А. И. Ракитин, С. А. Широких, М. Ю. Королёва, Е. В. Юртов

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИНИЦИАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА РАЗМЕР ПОР ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация

В работе изучено влияние природы инициатора радикальной полимеризации на структуру высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного при полимеризации дисперсионной среды обратной эмульсии. Установлено, что при использовании водорастворимого пероксидисульфата аммония средний диаметр пор составил $3,8 \pm 0,2$ мкм, маслорастворимого пероксида бензоила – $20,8 \pm 0,4$ мкм. Зависимость размера пор от природы инициатора обусловлена тем, что эмульсии с пероксидисульфатом аммония в дисперсной фазе были более устойчивы к остальдову созреванию и коалесценции до полимеризации дисперсионной среды, чем эмульсии с дистиллированной водой, из-за наличия осмотического давления в водных каплях эмульсий. Кроме того, при использовании водорастворимого инициатора пероксидисульфата аммония сокращалось время полимеризации до 2,5 ч по сравнению с пероксидом бензоила – 3,5 ч, соответственно, снижалась вероятность коалесценции капель в эмульсии до окончания процесса полимеризации.

Ключевые слова:

высококонцентрированная обратная эмульсия, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, пористая структура, высокопористый полистирол, инициатор радикальной полимеризации.

V. A. Scherbakov, L. Kh. Khasanova, A. I. Rakitin, S. A. Shirokikh, M. Yu. Korolyova, E. V. Yurtov

INFLUENCE OF THE POLYMERIZATION INITIATOR NATURE ON THE PORE SIZE OF HIGHLY POROUS POLYMER MATERIALS

Abstract

The influence of the nature of radical polymerization initiator on the structure of a highly porous copolymer of styrene and divinylbenzene obtained in the polymerization of a dispersion medium of a water-in-oil emulsion was studied. It was found that when using water-soluble ammonium peroxydisulphate the average pore diameter was $3.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$, oil-soluble benzoyl peroxide – $20.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$. The dependence of the pore size on the initiator nature is due to the fact that emulsions with ammonium peroxydisulphate in the dispersed phase were more resistant to Ostwald ripening and coalescence prior to polymerization of the dispersion medium than emulsions with distilled water, because of the presence of osmotic pressure in the emulsion water droplets. In addition, when a water-soluble initiator of ammonium peroxydisulphate was used, the polymerization time was reduced to 2.5 hours compared to benzoyl peroxide (3.5 hours), respectively. The probability of the droplets coalescence in the emulsion until the end of the polymerization process was decreased.

Keywords:

highly concentrated water-in-oil emulsion, highly porous copolymer of styrene and divinylbenzene, porous structure, highly porous polystyrene, initiator of radical polymerization.

Существует несколько методов получения пористых полимерных материалов, среди которых можно особо выделить метод, основанный на полимеризации обратных эмульсий. Используя высококонцентрированные обратные эмульсии, т.е. эмульсий с долей дисперсной фазы не менее 0,74, возможно получить высокопористые полимерные материалы. После полимеризации дисперсную фазу удаляют с помощью сублимационной или термической сушки. Данным методом можно получать высокопористые материалы, с толщиной прослоек между порами от 50 нм.

Варьирование состава эмульсий и условий протекания процесса позволяет контролировать пористость получаемого материала. Так как эмульсии содержат водную и органическую фазу, то возможно использование как водорастворимого, так и маслорастворимого инициатора. В работе было изучено влияние природы инициатора полимеризации на размер пор пористого полимерного материала, полученного на основе обратной эмульсии с долей дисперсной фазы 0,85. В качестве инициаторов радикальной полимеризации использовались водорастворимый пероксидсульфат аммония и маслорастворимый пероксидбензоила в концентрации 1 мас.% от массы мономеров. Дисперсионная среда представляла собой смесь стирола и дивинилбензола. Соотношение мономеров было 9:1. Для стабилизации обратной эмульсии в качестве ПАВ использовали Span80 в количестве 0,5 об.%, от общего объема эмульсии. Эмульсии получали при перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки при добавлении водной фазы в смесь стирола, дивинилбензола и Span 80 с помощью перистальтического насоса со скоростью 3 мл/мин. Процесс полимеризации проводился при 65°C, для удаления водной фазы образцы подвергались термической сушке при той же температуре.

Полученные эмульсии были исследованы методом оптической микроскопии. На рис.1 представлены микрофотографии эмульсий, по которым были рассчитаны зависимости распределения капель дисперсной фазы по размерам в эмульсиях с пероксидсульфатом аммония и пероксидом бензоила (рис. 2). Из приведенных зависимостей видно, что значение средних диаметров капель дисперсной фазы эмульсий одинаково и составляет $2,3 \pm 0,2$ мкм.

Пористые полимерные материалы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопией с предварительным напылением проводящего слоя платины. На рис. 3 приведены изображения структуры пористых полимерных материалов, по которым были построены зависимости распределения пор по размерам (рис. 4).

Следует отметить, что в данном классе материалов присутствуют два вида пор. Первый вид пор – это пустоты, образованные на месте капель дисперсной фазы после ее удаления. И второй – отверстия между пустотами [1, 2]. Гистограммы приведены для первого вида пор – пустот.

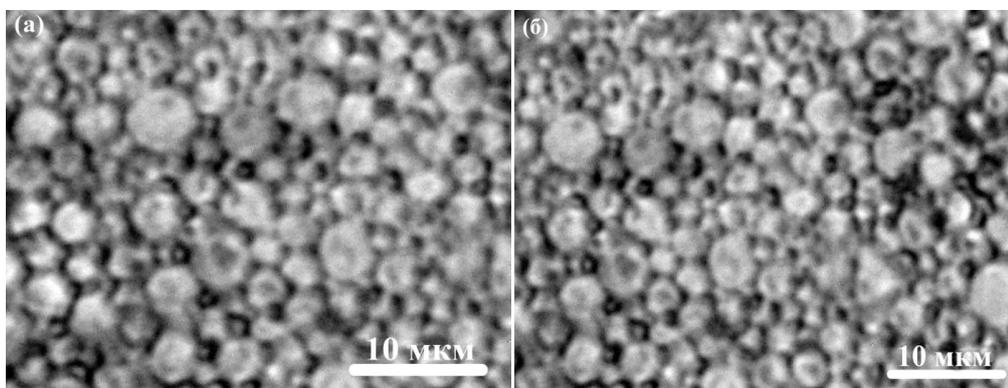


Рис. 1. Фотографии обратных эмульсий типа В/М. Инициатор полимеризации: (а) пероксидсульфат аммония; (б) пероксидбензоила.

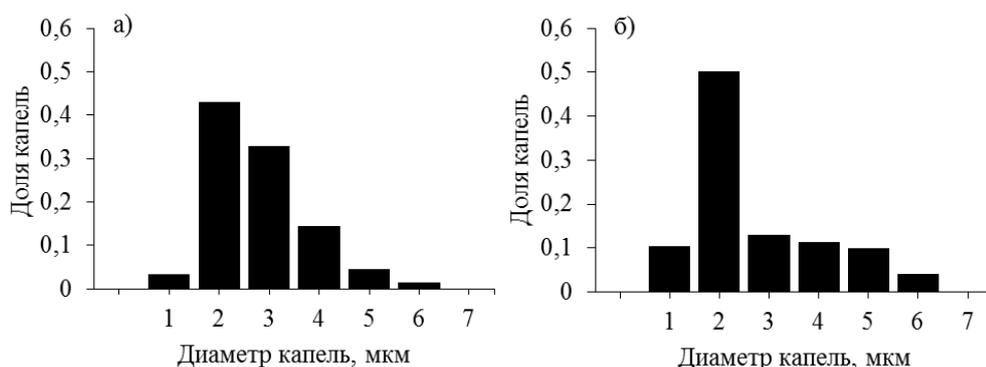


Рис. 2. Распределения капель эмульсий типа В/М по размерам. Инициатор полимеризации: (а) пероксидсульфат аммония; (б) пероксидбензоила.

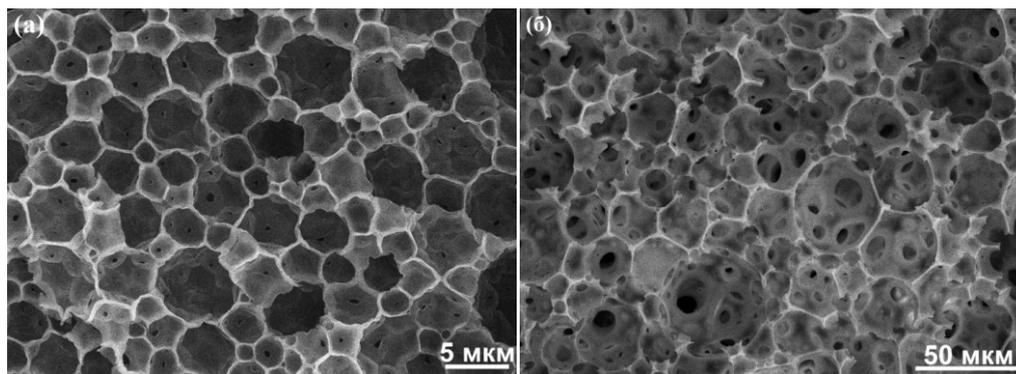


Рис. 3. Микрофотографии образцов пористого сополимер стирола и дивинилбензола. Инициатор полимеризации: (а) пероксидсульфатаммония; (б) пероксидбензоила

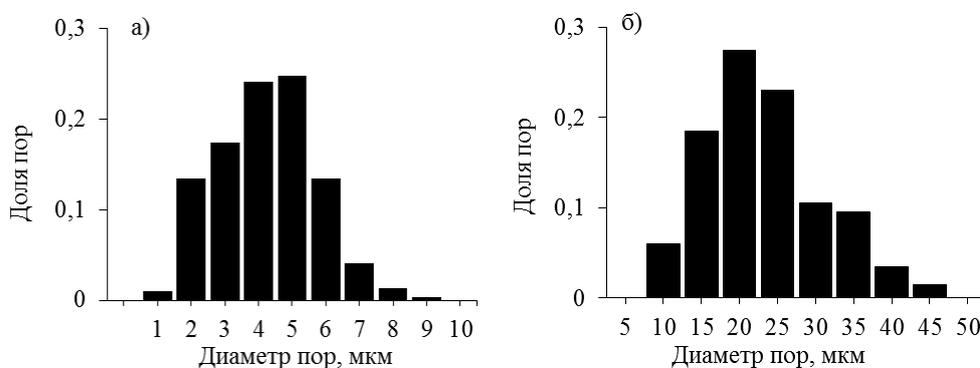


Рис. 4. Распределения порсополимер стирола и дивинилбензола по размерам. Инициатор полимеризации: (а) пероксидсульфат аммония; (б) пероксидбензоила

При использовании в качестве инициатора полимеризации пероксидсульфата аммония средний диаметр пор составил $3,8 \pm 0,2$ мкм, пероксида бензоила – $20,8 \pm 0,4$ мкм. Средняя толщина прослоек 190 ± 30 нм и 850 ± 50 нм соответственно.

В присутствии водорастворимого инициатора полимеризации размер пор был значительно меньше, чем в случае маслорастворимого инициатора. Это обусловлено тем, что эмульсии с пероксидсульфатом аммония в дисперсной фазе были более устойчивы к оствальдову созреванию и коалесценции до полимеризации дисперсионной среды, чем эмульсии с дистиллированной водой, из-за наличия осмотического давления в водных каплях эмульсий [3]. Кроме того, при использовании водорастворимого инициатора пероксидсульфата аммония сокращалось время полимеризации до 2,5 ч по сравнению с пероксидом бензоила–3,5 ч, соответственно, снижалась вероятность коалесценции капель в эмульсии до окончания процесса полимеризации.

Литература

1. Щербаков В.А., Салатова Ю.А., Хасанова Л.Х., Королёва М.Ю. Влияние сорбитанмоноолеата на структуру высокопористого полистирола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии – 2016. – т. 30. – № 12 (181). – с. 25 – 27.
2. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Салатова Ю.А., Королёва М.Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли(стирола-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // Успехи в химии и химической технологии – 2016. – т. 30. – № 12 (181). – с. 40 – 42.
3. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Влияние ионной силы дисперсной фазы на Оствальдово созревание в обратных эмульсиях // Коллоид.ж.– 2003.– т. 65.– № 1.– с. 47-50.

Сведения об авторах

Щербаков Вячеслав Александрович,

магистрант 2 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

e-mail: Vshcherbakov7@ya.ru;

Хасанова Ляйсан Ханифовна,

магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Ракитин Андрей Игоревич,

студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Широких Сергей Александрович,

студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Королёва Марина Юрьевна,

д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

m.yu.kor@gmail.com

Юртов Евгений Васильевич,

член-корр. РАН, д.х.н., профессор заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9.

Эл. почта: rector@muctr.ru

В. А. Юрченко, И. Р. Елизарова, О. В. Рыбалкина

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ЭВДИАЛИТОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ
АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

Аннотация

Рассмотрены методические аспекты анализа редкоземельных элементов в эвдиалитовом концентрате методом оптической атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Определена концентрация РЗЭ в образце эвдиалитового концентрата Ловозерского месторождения и продукте его переработки.

Ключевые слова:

эвдиалит, редкоземельные элементы, анализ.

V. A. Yurchenko, I. R. Elizarova, O. V. Rybalkina

**DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF RARE-EARTH ELEMENTS
IN THE EVDIALITE CONCENTRATE AND THE PRODUCTS OF ITS PROCESSING
BY THE ATOMIC-EMISSION METHOD WITH INDUCTIVE RELATED PLASMA**

Abstract

Methodical aspects of the rare-earth elements analysis in eudialyte concentrate by the method of optical atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma are considered. The concentration of REE in the sample of the eudialyte concentrate of the Lovozero deposit and in the product of its processing is determined.

Keywords:

eudialyte, rare earth elements, analysis.

Минеральные ресурсы Кольского региона отличаются значительным содержанием редкоземельных элементов (РЗЭ), в основном, входящих в состав лопарита, эвдиалита и апатита. Эвдиалитовый концентрат (ЭК) получают из эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения. В Горном институте КНЦ РАН разработаны четыре варианта схемы обогащения эвдиалитовых руд с выделением эвдиалитового концентрата [1]. Его состав варьируется в зависимости от условий прилегания исходной руды к участкам, содержащим лопарит. На анализ в лабораторию химических и оптических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН поступал как ЭК, так и продукты его переработки.

Представленная работа отражает результаты развития метода АЭС-ИСП в ИХТРЭМС КНЦ РАН для химико-аналитического сопровождения развития кислотной технологии эвдиалитового концентрата.

Заказчиком анализа (лаборатория химии и технологии редкоземельного сырья ИХТРЭМС КНЦ РАН) в качестве аналитов был определен широкий перечень элементов, в том числе РЗЭ. Целью работы являлось определение методических аспектов анализа РЗЭ в эвдиалитовом концентрате методом оптической атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Optima 8300, Perkin Elmer, США). Для достижения цели решались следующие задачи:

- выбор спектральных линий аналитов,
- определение метрологических параметров по результатам анализа ГСО,
- определение концентрации РЗЭ в образцах эвдиалитового концентрата и продуктах его переработки.

Государственных стандартных образцов эвдиалитового концентрата нет. Установление метрологических параметров анализа проводили с использованием ГСО апатитового концентрата (ГСО 2462-82).

Условия вскрытия образцов:

- навеска 50-100 мг,
- открытое кислотное вскрытие в стеклоглеродных тиглях в смеси HF, H₂SO₄, HNO₃, H₂O₂ или сплавлением с метаборатом лития.
- объем пробы переведенной в раствор 50-100 мл.

Была использована деионированная H₂O, концентрированная H₂SO₄ квалификации «ос.ч» и перегнанные кислоты из исходных HF, HNO₃ квалификации «ос.ч.», метаборат лития квалификации «х.ч.». В качестве контрольного опыта и раствора для разбавления применялась 2 % HNO₃.

Условия анализа:

- разбавление пробы, переведенной в раствор 1:5 – 1:50,
- мощность плазмы 1300 Вт,
- предварительная промывка системы ввода раствором пробы в течение 60 с, отмывка системы ввода после анализа каждой пробы 2 % раствором HNO₃ 40 – 120 с,
- контроль дрейфа аналитического сигнала и стабильности градуировочной характеристики по результатам анализа растворов градуирования,
- оперативный контроль точности анализа по стандартным растворам состава ионов РЗЭ
- три параллельных определения из двух навесок при двух различных разбавлениях одним оператором.

Выбор оптических линий проводили с использованием критериев:

- коэффициент линейной аппроксимации не менее 0.999,
- коррекция наложения пиков бланка, стандартного раствора и пробы,
- величина предела обнаружения, повторяемости, воспроизводимости и правильности.

Результаты анализа эвдиалитового концентрата и нерастворимого осадка кислотного выщелачивания ЭК (проба 18-0) и рассчитанные метрологические параметры АЭС-ИСП приведены в таблице 1.

Правильность анализа определяли как степень близости результатов измерений к принятому опорному значению, в качестве которого использовали аттестованные значения концентраций аналитов по сертификатам ГСО 2462-82 и результаты многократных определений методом МС-ИСП. Повторяемость (сходимость) оценена как степень близости друг к другу результатов измерений, полученных в течение короткого промежутка времени. Воспроизводимость результатов анализа рассчитана с учетом различного разбавления растворов проб. Для определения метрологических параметров использовали параметр RSD, полученный с помощью программного обеспечения спектрометра Optima.

Таблица 1. Результаты анализа эвдиалитового концентрата и осадка выщелачивания ЭК. Метрологические параметры определения РЗЭ методом АЭС-ИСП.

Элемент	Ce	Eu	Gd	La
λ , нм	456,236	412,970	342,247	379,478
ПО (эксп.), мг/л	0,00082	0,00034	0,00088	0,0012
ПО (Perkin Elmer), мг/л	0,0015	0,0002	0,0009	0,0004
ПО (Shimadzu), мг/л при (λ , нм)	0,002 (413,380)	0,00004 (412,970)	0,0003 (342,247)	0,0002 (408,672)
проба ЭК (АЭ-ИСП), % мас.	0,478	0,0209	0,0660	0,245
проба ЭК (МС-ИСП), % мас.	0,470	0,0199	0,0679	0,225
проба 18-0 АЭ-ИСП, % мас.	0,182	0,0136	0,0326	0,101
проба 18-0 МС-ИСП, % мас.	0,206	0,00397	0,0160	0,102
ГСО 2462-82 АЭ-ИСП, % мас.	0,30	0,00605	0,0140	0,20
ГСО 2462-82, % мас. (опорное значение)	0,29± 0,02	0,0050± 0,0010	0,019± 0,005	0,20± 0,03
Повторяемость, %	99,4	99,2	98,8	99,7
Воспроизводимость, %	99,2	98,7	98,0	99,5
Правильность, %	96,6	79,2	73,1	98,9
Допустимая правильность, % (не менее, по ОСТ 41-08-272-04)	85,7	70,0	74,6	80,4
Элемент	Nd	Sm	Y	
λ , нм	430,358	388,529	371,029	
ПО (эксп.), мг/л	0,0013	0,00030	0,0000258	
ПО (Perkin Elmer), мг/л	0,002	0,002	0,0002	
ПО (Shimadzu), мг/л при (λ , нм)	0,0005 (406,109)	0,0006 (359,260)	0,00003 (371,030)	
проба ЭК (АЭ-ИСП), % мас.	0,195	0,185	0,320	
проба ЭК (МС-ИСП), % мас.	0,228	0,0610	0,330	
проба 18-0 АЭ-ИСП, % мас.	0,125	0,0489	0,0625	
проба 18-0 МС-ИСП, % мас.	0,0707	0,00138	0,0605	
ГСО 2462-82 АЭ-ИСП, % мас.	0,0974	0,013	0,028	
ГСО 2462-82, % мас. (опорное значение)	0,12± 0,01	0,018± 0,003	0,032± 0,004	
Повторяемость, %	99,1	97,70	98,58	
Воспроизводимость, %	98,3	96,7	97,82	
Правильность, %	81,1	70,1	89,2	
Допустимая правильность, % (не менее, по ОСТ 41-08-272-04)	81,0	70,0	74,6	

Выводы

1. Выбраны спектральные линии для определения концентрации РЗЭ в эвдиалитовом концентрате методом АЭС-ИСП.
2. Определены метрологические параметры анализа с использованием ГСО 2462-82: предел обнаружения, правильность, повторяемость, воспроизводимость.
3. Показана прецизионность определения содержания РЗЭ двумя независимыми методами: АЭС-ИСП и МС-ИСП.
4. Определена концентрация РЗЭ в образце эвдиалитового концентрата Ловозерского месторождения, продукте его переработки (осадок после выщелачивания).

Литература

1. Найфонов Т.Б., Белобородов В.И., Захарова И.Б. и др. Разработка прогрессивной технологии обогащения эвдиалитовых руд // Обогащение руд. № 1. 1991. С. 15-17.

Сведения об авторах

Юрченко Виктор Алексеевич,

студент 4курса, Апатитский филиал ФГБОУ ВО Мурманский государственный технический университет
Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а
Эл. почта: vitek3997@yandex.ru

Елизарова Ирина Рудольфовна,

к.т.н., с.н.с. лаборатории химических и оптических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.
Эл. почта: elizarir@chemy.kolasc.net.ru

Рыбалкина Ирина Рудольфовна,

к.т.н., с.н.с. лаборатория химических и оптических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.
Эл. почта: elizarir@chemy.kolasc.net.ru

УДК 535:361:456.34:882

А. А. Яничев, А. А. Габаин

СТРУКТУРНЫЙ БЕСПОРЯДОК В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.1)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.3)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.5)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.3):\text{Fe}(0.005)$ И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ В КОМБИНАЦИОННОМ И ФОТОИНДУЦИРОВАННОМ РАССЕЙЯНИИ СВЕТА

Аннотация

В данной работе исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) сильнолегированных катионами Mg, Zn и Fe монокристаллов ниобата лития (НЛ), полученных с использованием разных методов легирования. Показано, что в спектрах исследованных кристаллов присутствуют линии, соответствующие колебаниям A_2 -типа симметрии, запрещенные правилами отбора для пространственной группы C_{3v}^6 . Данный факт может свидетельствовать о наличии в структуре сильнолегированных кристаллов микроструктур и кластеров, приводящих к локальным изменениям симметрии кристалла. Оптическая однородность кристаллов исследовалась по картинам фоторефрактивного рассеяния света (ФРРС).

Ключевые слова:

монокристалл ниобата лития, комбинационное рассеяние света, микроструктуры, фоторефрактивное рассеяние света.

A. A. Yanichev, A. A. Gabain

STRUCTURAL DISORDER IN LiNbO₃:Mg(5.1), LiNbO₃:Mg(5.3), LiNbO₃:Zn(4.5), LiNbO₃:Mg(5.3):Fe(0.005) SINGLE CRYSTALS AND ITS APPEARANCE RAMAN SPECTRA AND PHOTOINDUCED LIGHT SCATTERING

Abstract

Raman spectra of lithium niobate single crystals (LN) strongly doped by Mg, Zn and Fe cations and obtained using different doping methods have been studied. It is shown that there are some lines corresponding to vibrations of the A₂-type symmetry forbidden by the selection rules for the space group C_{3v}⁶ in the spectra of the crystals studied. This fact can indicate the presence of microstructures and clusters in the structure of strongly doped crystals leading to local changes in the symmetry of the crystal. The optical homogeneity of the crystals was studied by the pictures of photorefractive light scattering (PLS).

Keywords:

lithium niobate single crystal, Raman spectroscopy, microstructures, photorefractive light scattering.

Фоторефрактивный нелинейно-оптический кристалл ниобата лития является одним из наиболее востребованных материалов электронной оптики, акустоэлектроники и др. [1-5]. При этом ниобата лития, как фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, позволяет существенно изменять свойства кристалла путем легирования структуры катионами различных металлов [1,2]. Так, например, легирование конгруэнтного кристалла LiNbO₃ «нефоторефрактивными» катионами (Mg²⁺, Zn²⁺, Gd³⁺, V³⁺ и др.) концентрациями, превышающими пороговые значения, позволяет снизить фоторефрактивный эффект в кристалле [2-3] на два порядка по сравнению с номинально чистым кристаллом конгруэнтного состава. В зависимости от вида примеси, величины пороговых концентраций могут сильно различаться. Например, для ионов Mg²⁺ и Zn²⁺ они составляют, соответственно, 5.5 и 7.5 мол. % примеси в расплаве [2].

Наблюдается общая закономерность, когда увеличение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки (т.е. уменьшение потенциальной энергии кристалла) приводит к увеличению дефектности структуры в целом за счет появления глубоких ловушек электронов, локализованных в области пространственных неоднородностей, микроструктур, кластеров и т.д. Таким образом, увеличение энтропийного фактора ведет к повышению эффекта фоторефракции.

Такое повышение дефектности сегнетоэлектрического кристалла можно обнаружить и успешно исследовать по спектрам комбинационного рассеяния света. Измеряя интенсивность и другие характеристики «запрещенных» линий, можно оценить состояние дефектности кристалла.

В настоящей работе впервые выполнены сравнительные исследования спектров КРС сильно легированных кристаллов, выращенных из шихты различного генезиса. Данные кристаллы отличаются низким эффектом фоторефракции и перспективны как материалы для преобразования частоты оптического излучения, электрооптических модуляторов и затворов, а также как оптические материалы с микронными, субмикронными и нанометровыми периодическими структурами.

Методика эксперимента

Все исследованные кристаллы выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке «Кристалл-2». Стехиометрический кристалл выращивался из расплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ с 58.5 мол.% Li_2O . Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.5 мол. %) были получены методом прямого легирования. Один из кристаллов методом магнетронного напыления был полностью покрыт Pt и перед измерениями отожжен в закороченном состоянии при температуре 1000°C в течении 90 ч. Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.3 мол. %) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ (5.01, 0.005 мол. %) были получены с использованием метода гомогенного легирования. Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.1 мол. %) получен с использованием твердофазной лигатуры.

Спектры КРС возбуждались линией 514.5 нм криптон-аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin с использованием конфокального микроскопа. Мощность возбуждающего лазерного излучения под микроскопом не превышала 3 мВт, с целью уменьшения влияния фоторефрактивного эффекта. В экспериментах по ФИРС применялся лазер MLL-100 на иттрий-алюминиевом гранате с длиной волны 514.5 нм.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС легированных кристаллов ниобата лития в геометриях рассеяния $\text{Y}(\text{ZX})\text{Y}$ и $\text{Y}(\text{ZZ})\text{Y}$. В геометрии рассеяния $\text{Y}(\text{ZX})\text{Y}$, когда активны $\text{E}(\text{TO})$ -фононы, проявляется лишняя линия с частотой 630 см^{-1} , соответствующая фундаментальному колебанию $4\text{A}_1(\text{TO})$, которая запрещена правилами отбора для данной геометрии рассеяния, рис. 1 (а). Проявление этой линии в спектре обусловлено наличием эффекта фоторефракции. При этом в данной геометрии рассеяния отсутствуют другие лишние линии, не соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решетки E-типа симметрии.

Наиболее сильные изменения при легировании наблюдаются в спектрах в геометрии рассеяния $\text{Y}(\text{ZZ})\text{Y}$ при концентрациях легирующего элемента, близких к пороговому значению, т.е. в спектрах кристаллов $[\text{Mg}]=5.3\%$, $[\text{Mg}]=5.2\%$ и $[\text{Mg}]:[\text{Fe}]=5.01\%:0.005\%$. (рис. 1, б).

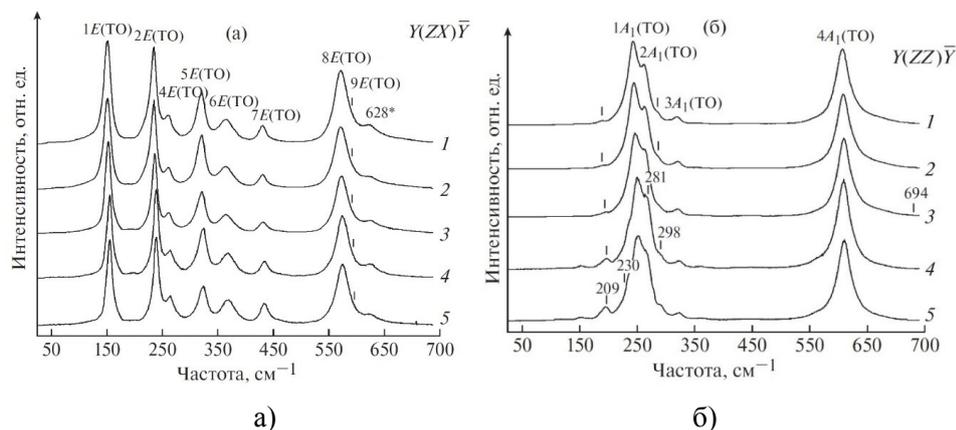


Рисунок 3 - Спектры КРС легированных монокристаллов ниобата лития в геометриях рассеяния $\text{Y}(\text{ZX})\text{Y}$ (а) и $\text{Y}(\text{ZZ})\text{Y}$ (б): 1 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.5 мол. %), отожженный образец, 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.5 мол. %), обычный образец, 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ (5.01, 0.005 мол. %), 4 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.1 мол. %), 5 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.3 мол. %)

Прежде всего в спектре сильно легированных кристаллов наблюдается уширение линий $1A_1(ТО)$, $2A_1(ТО)$ и $3A_1(ТО)$ (табл. 1), соответствующих полносимметричным колебаниям ионов Nb^{5+} и Li^+ (расположенных в кислородных октаэдрах) вдоль полярной оси, а также линий $4A_1(ТО)$, отвечающих полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров. Это свидетельствует о существенном искажении структуры сильно легированных кристаллов по сравнению с номинально чистыми и слабо легированными кристаллами $LiNbO_3$. В то же время аналогичные линии в спектре кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (4.5 мол.%) уширены менее существенно (рис.1 б, табл.1).

В спектрах сильно легированных кристаллов $LiNbO_3:Mg$ (5,1 мол.%) и $LiNbO_3:Mg$ (5,3 мол.%) проявляется целый ряд лишних линий с частотами 209, 230, 280 и 298 $см^{-1}$.

Таблица 1. Экспериментально наблюдаемые линии в спектре КРС кристаллов (отожженный $LiNbO_3:Zn$ (4.5 мол. %) (1), $LiNbO_3:Zn$ (4.5 мол. %) (2), $LiNbO_3:Mg:Fe$ (5.01, 0.005) (3), $LiNbO_3:Mg$ (5.1) (4), $LiNbO_3:Mg$ (5.3 мол. %) (5) и $LiNbO_3$ стех. (6)) и рассчитанные частоты (ν , $см^{-1}$) линий, соответствующих колебаниям $A_1(ТО)$ и $A_2(ТО)$ типов симметрии. $T = 293 K$

Эксперимент, данная работа		A(ТО) фононы								
		1A ₂	1A ₁ (ТО)	2A ₁ (ТО)	2A ₂	3A ₁ (ТО)	3A ₂	4A ₂	4A ₁ (ТО)	5A ₂
ν, см ⁻¹	1		258	279		334			624	
	2		259	280		335			624	
	3		261	280		335			626	
	4		265	282		338			625	
	5		265	281		337			626	
	6		256	275		335			630	
S, см ⁻¹	1		25	16		15			31	
	2		24	16		14			31	
	3		22	17		16			29	
	4		22	19		16			30	
	5		21	19		15			31	
	6		13.2	8.4		6.1			21.3	
Расчет	[7]	220*	239	320	321*	381	432*	462*	607	893*
	[6]	153*	208	279	287*	344	417*	439*	583	883*
	[8]		239	271		328			633	

Примечание. Рассчитанные частоты «запрещенных» линий колебаний A_2 типа симметрии помечены *.

Из табл. 1 видно, что расчетные частоты запрещенных в КРС линий A_2 -типа симметрии имеют значения (153 и 220 ($1A_2$), 287, 321 и 330 ($2A_2$), 417 и 432 ($3A_2$), 439 и 462 ($4A_2$) и 883 и 893 $см^{-1}$ ($5A_2$)), близкие к значениям частот линий, экспериментально наблюдаемых нами в данной работе. Таким образом, есть основания полагать, что наблюдаемые нами в спектре КРС “лишние” линии с частотами 209, 230, 280, 298 $см^{-1}$ относятся к колебаниям A_2 -типа симметрии. А их появление в спектре обусловлено присутствием в структуре сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$ большого количества микроструктурных дефектов и кластеров, в области расположения которых существенно нарушен порядок следования катионов вдоль полярной оси. При этом кислородные октаэдры O_6 практически не искажены, о чем свидетельствует отсутствие искажений в спектре КРС в области колебаний октаэдров O_6 (рис. 1 (а, б), табл. 1).

Оптическая однородность кристаллов исследовалась по картинам фоторефрактивного рассеяния света (ФРРС), рис. 2. Для всех исследованных кристаллов характерна стационарная картина рассеяния (спекл-картина), не изменяющаяся со временем. Это свидетельствует об отсутствии существенного влияния фоторефрактивного эффекта. При этом наиболее правильной формой сечения рассеянного излучения обладают кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.3 мол. %) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.5 мол. %) отожженный, что говорит об их более высокой оптической однородности.

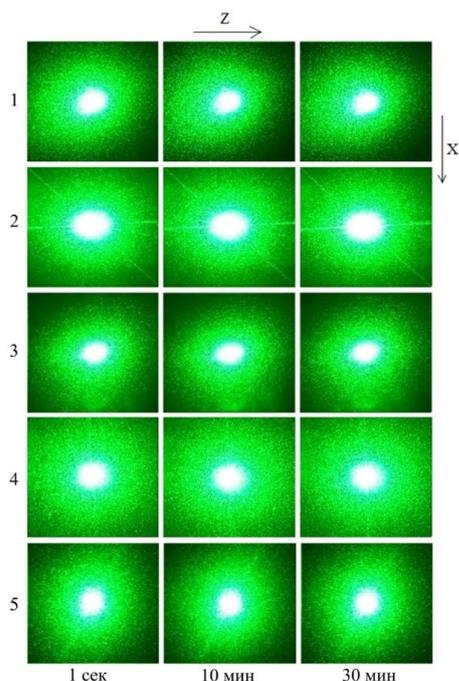


Рисунок 2 - Картины ФРРС монокристаллов ниобата лития: 1 - $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.3 мол. %):Fe (0.005 мол. %); 2 - $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.1 мол. %); 3 - $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.5 мол. %); 4 - $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.3 мол. %); 5 - $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.5 мол. %) отожженный

Выводы

Таким образом по спектрам КРС показано, что экспериментально обнаруженные нами линии с частотами 209, 230, 280, 298 см^{-1} , проявляющиеся в спектрах КРС исследованных кристаллов при концентрациях легирующего элемента, близких к пороговым, могут соответствовать фундаментальным колебаниям решетки A_2 -типа симметрии. Указанные колебания запрещены правилами отбора в спектре для пространственной группы C_{3v} , однако могут проявиться в спектре КРС вследствие существования в сильно легированных кристаллах LiNbO_3 при концентрациях легирующего элемента, близких к пороговым, большого количества пространственных дефектов в виде микроструктур и кластеров. Это приводит к заметной микроструктурированности кристалла, и, как следствие, к локальным изменениям симметрии кристалла.

В то же время указанные линии практически отсутствуют в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.5 мол. %), что свидетельствует о его более высоком структурном совершенстве.

Картины ФРПС исследованных кристаллов практически не изменяются во времени. При этом наиболее правильной формой сечения рассеянного излучения, а следовательно, и более высокой оптической однородностью, обладают кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.3 мол. %) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.5 мол. %) отожженный.

Литература

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
3. Volk T., Wohlecke M. Lithiumniobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
4. Gunter P. Photorefractive Materials and Their Applications. Berlin: Springer, 2007. 365 p.
5. Калинин В.Т., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. Ниобат и танталат лития. Фундаментальные аспекты технологии. Апатиты, 2005. 108 с.
6. Caciuc V., Postnikov A.V., Borstel G. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 13 P. 8806–8813.
7. Parlinski K., Li Z. Q., Kawazoe Y. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 272–278.
8. Repelin Y., Husson E., Bennani F., Proust C. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. P. 819–825.

Сведения об авторах

Яничев Александр Александрович,

к.ф.-м.н., с.н.с., ФГБУН ИХТРЭМС КНЦ РАН,
184209, Мурманская обл., г.Апатиты, мкр. Академгородок, 26а,
тел. (81555)79118, e-mail: jovial1985@yandex.ru

Габаин Алексей Анатольевич,

инженер-исследователь, ФГБУН ИХТРЭМС КНЦ РАН,
184209, Мурманская обл., г.Апатиты, мкр. Академгородок, 26а,
тел. (81555)79118, e-mail: fleischermed@gmail.com

УДК 548.3'549.02'66.081.312.32'621.039.7

Н. Ю.Яничева, Т. Л. Паниковский

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОБМЕННЫХ ФОРМ ИВАНЮКИТА

Аннотация

Проведено монокристалльное исследование кристаллической структуры минералов группы иванюкита: иванюкита- Na-T ($R3m$, $a = 10.932(4)$, $c = 13.609(7)$ Å, $V = 1408.5(12)$ Å³, $Z = 3$, $R_1 = 0.09$), иванюкита- K ($P-43m$, $a = 7.8711(3)$ Å, $V = 487.65(6)$ Å³, $R_1 = 0.046$) и Cs -замещенной формы иванюкита ($P-43m$, $a = 7.810(1)$ Å, $V = 476.4(2)$ Å³, $R_1 = 0.073$). Основу структуры составляет титаносиликатный каркас фармакосидеритового типа сканалами диаметром 3.5 Å. Последние в иванюките- Na-T заполнены асимметрично расположенными катионами Na^+ и K^+ , в иванюките- K и Cs -располагающимися по оси каналов катионами K^+ и Cs^+ . Во всех случаях указанные катионы окружены молекулами воды.

Ключевые слова:

микропористые титаносиликаты, иванюкит, Хибинский массив, кристаллическая структура, катионный обмен, ЖРО.

CRYSTAL CHEMISTRY OF ION-EXCHANGED FORMS OF IVANYUKITE

Abstract

The structure of ivanyukite-group minerals was established by single-crystal X-ray diffraction. Crystal data: ivanyukite-Na-*T* (*R*3*m*, *a* = 10.932(4), *c* = 13.609(7) Å, *V* = 1408.5(12) Å³, *Z* = 3, *R*₁ = 0.09), ivanyukite-K (*P*-43*m*, *a* = 7.8711 (3) Å, *V* = 487.65 (6) Å³, *R*₁ = 0.046) and Cs-substituted form of ivanyukite (*P*-43*m*, *a* = 7.810 (1) Å, *V* = 476.4 (2) Å³, *R*₁ = 0.073). The structure is based upon a titanosilicate framework of the pharmacosiderite type with an effective channels width of 3.5 Å. The channels are occupied by asymmetricly located Na⁺ and K⁺ cations in ivanyukite-Na-*T*, and by K⁺ and Cs⁺ located in the centers of the 8-membered rings, and H₂O molecules.

Keywords:

microporous titanosilicates, ivanyukite, Khibiny massif, crystal structure, cation exchange, nuclear waste.

Введение

Четыре минерала группы иванюкита, открытые в 2009 г. В Хибинском массиве В.Н. Яковенчуком и его коллегами [1] являются высокоэффективными ионообменными материалами, способны включать в свою структуру одно-, двух- и трехвалентные катионы, включая ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr [2] и могут быть использованы в качестве сорбентов данных радионуклидов из растворов сложного солевого состава с последующим получением устойчивой титанатной керамики [3]. Эксперименты по очистке реальных ЖРО при помощи синтетического аналога иванюкита-Na(SIV) позволили провести переработку ЖРО реакторов ВВЭР-типа в неактивные жидкие отходы и высокорadioактивную титанатную керамику с общим сокращением объема радиоактивных отходов в 250 раз [4].

Наибольший научный интерес представляет расположение катионов Cs⁺ и Sr²⁺ в каналах каркаса иванюкита, поскольку подробное исследование данного вопроса позволяет понять и оптимизировать процесс извлечения радиоизотопов данных элементов с помощью SIV и их последующий перевод в титанатную керамику Синрок-типа. Результаты решения кристаллической структуры иванюкита-Na-*T* приведены в работах [1,5], структура иванюкита-Sr рассмотрена в работе [6]. Нашей задачей являлось решение кристаллической структуры иванюкита-K и его Cs-замещенной формы.

Экспериментальная часть

Для изучения кристаллической структуры иванюкита-K и иванюкита-Cs были использованы эпитаксиальные корки иванюкита-Na-*T* толщиной 0.1–0.3 мм, нарастающие на кристаллы ситинакита в натролитизированной эгирино-содалито-микроклиновой жиле г. Коашва [1]. Для получения иванюкита-K структурно изученные кристаллы иванюкита-Na-*T* были помещены в дистиллированную воду, слегка подкисленную HCl, на 1 час. Цезий-замещенная форма иванюкита была получена посредством обработки иванюкита-K 1M раствором HCl в течение часа до полного удаления катионов калия и превращения иванюкита-K в иванюкит-H, с последующей выдержкой кристаллов иванюкита-H в 1M растворе CsCl в течение суток. Монокристалльный рентгеноструктурный анализ иванюкита-Na, иванюкита-K

и иванюкита-Cs проводился на приборе Oxford Diffraction Super Nova (Ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»), оснащённого двумерным высокоскоростным CCD-детектором и рентгеновской трубкой с $MoK\alpha$ излучением, при силе тока на катоде 1.5 мА, ускоряющем напряжении 40 кВ, шагом сканирования 1° и экспозицией 115 с на снимок в диапазоне углов 2θ $7.0\text{--}55.0^\circ$. Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибровки SCALEABSPACK, в программном комплексе CrystalsPro(Agilent Technologies, Version 1.171.36.20 release 27-06-2012). Уточнение структуры проводилось с помощью программы SHELX[7]. На основании расшифровки и уточнения структуры, кристаллохимические формулы для иванюкита-Na-T, иванюкита-K и иванюкита-Cs могут быть записаны, как $Na_{1.80}K_{0.58}Ti_4O_{1.62}OH_{2.38}(SiO_4)_3 \cdot 6.47H_2O$, $K_{1.5}Ti_4O_{2.50}OH_{1.50}(SiO_4)_3 \cdot 3.45H_2O$ и $Cs_{1.9}K_{0.13}Ti_4O_{2.03}OH_{1.97}(SiO_4)_3 \cdot 3.49H_2O$, соответственно.

Результаты

Кристаллическая структура иванюкита-Na-T, иванюкита-K и иванюкита-Cs представляет собой трёхмерный тетраэдрически-октаэдрический каркас фармакосидеритового типа (рис. 1). Данный каркас содержит трёхмерную систему каналов, образованных восьмичленными кольцами диаметром 3.5 \AA [1]. В зависимости от типа внекаркасных катионов и характера их локализации в каналах, симметрия структуры минералов группы иванюкита, равно как и их синтетических аналогов [8,9], может изменяться с тригональной на кубическую и обратно.

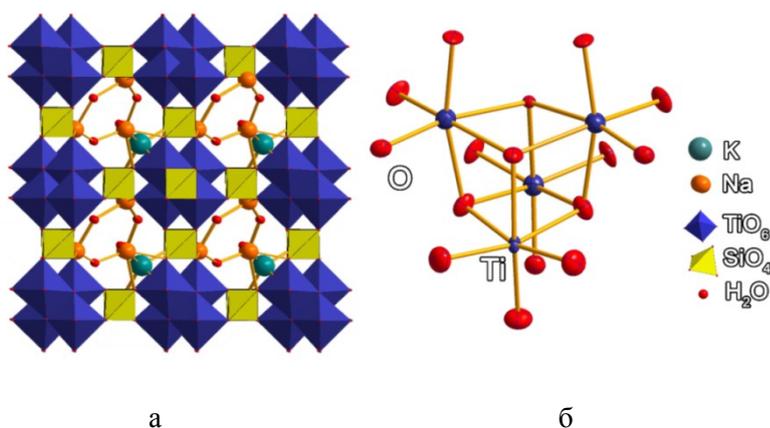


Рисунок 1 – Кристаллическая структура иванюкита-Na-T (а) проекция на плоскость (001) и кубанитовый кластер в структуре иванюкита-Na-T (б)

Иванюкит-Na-T

В работе[1] показано, что высокая концентрация катионов Na^+ приводит к ромбоэдрическому ($R3m$) искажению структуры иванюкита вследствие возникновения напряжений из-за асимметричного расположения катионов в каналах: катионы K^+ координированы тремя молекулами воды и четырьмя

атомами кислорода каркаса восьмичленного кольца (рис. 2а), а катионы Na^+ – тремя молекулами воды и двумя атомами кислорода титаносиликатного каркаса (рис. 2б). Уточнение структуры иванюкита-*Na-T* в пространственной группе $R\bar{3}m$ с фактором сходимости $R_1=0.09$ полностью подтвердило правильность исходной структурной модели [1]. На основании полученных нами данных можно записать следующую структурную формулу иванюкита-*Na-T*: $\text{Na}_{1.80}\text{K}_{0.58}[\text{Ti}_4\text{O}_{1.62}\text{OH}_{2.38}(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6.47\text{H}_2\text{O}$.

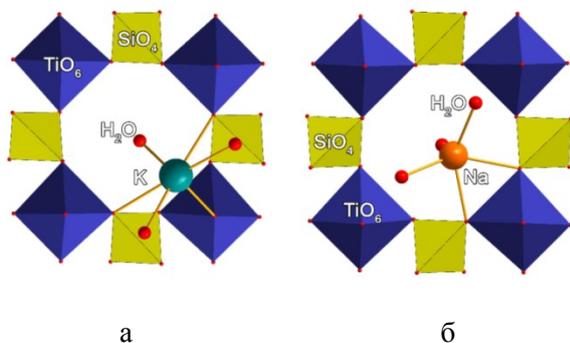


Рисунок 2 –Координация катионов K^+ (а) и Na^+ (б) в структуре иванюкита-*Na-T*

Иванюкит-К

Частичная декатионизация натрия в иванюките-*Na-T* приводит к миграции внекаркасных катионов K^+ и молекул H_2O в каналах структуры, исчезновению ромбоэдрического искажения кубанитоподобных кластеров и трансформации тригональной структуры в кубическую. По сути, иванюкит-К представляет собой протонированную форму иванюкита, внекаркасная катионная часть которого может быть представлена в виде $\{\text{H}_2\text{K}\}^{3+}$. Нами установлено, что иванюкит-*Na-T* претерпевает фазовый переход в кубическую модификацию в течение первых пяти минут нахождения в подкисленной воде, что было зафиксировано при оптических исследованиях по потере двулучепреломления кристаллами иванюкита. Кубическая структура иванюкита-К (рис. 3) близка таковой описанного в работе[10] синтетического иванюкита-К, за исключением в три раза меньшей заселённости позиции калия в нашем образце.

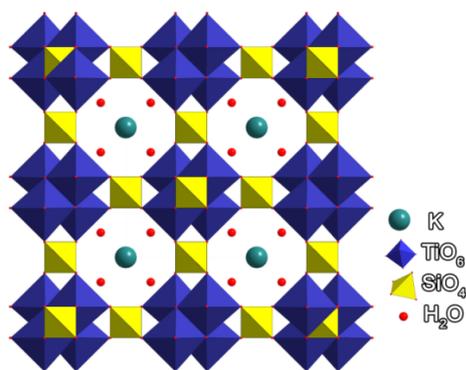


Рисунок 3 – Кристаллическая структура иванюкита-К-С (проекция на плоскость (001))

Переход каркаса в кубическую форму при получении иванюкита-К сопровождается миграцией катионов K^+ и молекул H_2O из их изначальной позиции (см. рис. 2а) в центр восьмичленного кольца (рис. 4а). В результате, катионы калия в кристаллической структуре иванюкита-К имеют 4 связи $K-H_2O$ длиной 3.230(3) Å и 8 связей $K-O$ длиной 3.274(4) Å. Структурная формула иванюкита-К: $K_{1.5}[Ti_4O_{2.5}OH_{1.5}(SiO_4)_3] \cdot 3.45H_2O$.

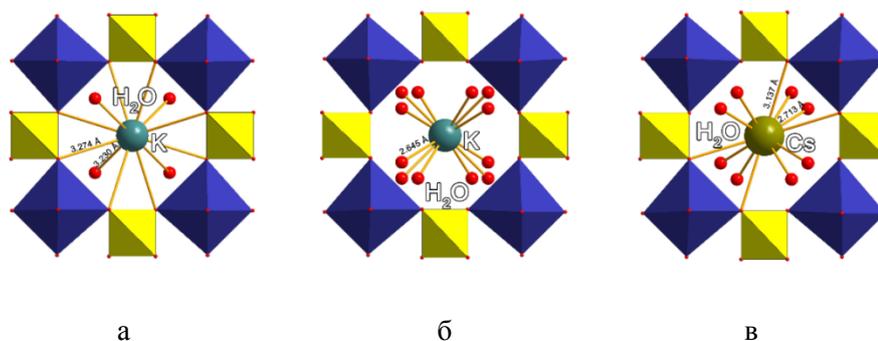


Рисунок 4 – Координация катионов K^+ в структуре иванюкита-К (а) и Cs-замещенной формы иванюкита (б). Координация Cs^+ в структуре Cs-замещенной формы иванюкита (в)

Cs-замещенный иванюкит

Последующая модификация иванюкита-К в его Cs-замещенную форму (рис. 5) сопровождается частичной декатионизацией калия и внедрением катионов цезия, что, в конечном итоге, приводит к расщеплению позиций молекулярной воды и повторному изменению координации катионов K^+ в каналах структуры. Они теперь расположены в центре восьмичленных колец (рис. 4б), имеют неполную заселенность 13% и формально координированы 12 молекулами H_2O (заселенность 0.29) со средним расстоянием $\langle K-O \rangle$ равным 2.65 Å. Катионы Cs^+ занимают расщепленную позицию в центре каналов, образованных восьмичленными кольцами, с 32% заселенностью и расстоянием $Cs-Cs$ 0.76(2) Å (рис. 4в). В структуре иванюкита-К данные позиции являются вакантными.

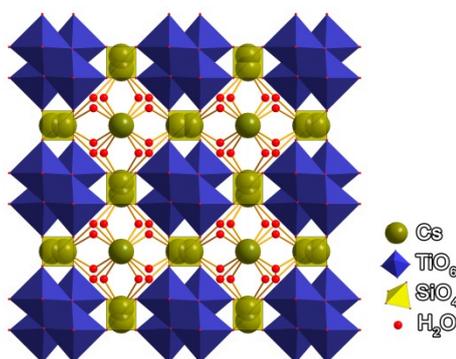


Рисунок 5 – Кристаллическая структура Cs-замещенной формы иванюкита (проекция на плоскость (001))

Аналогичное расположение катионов цезия описано для синтетического Cs-содержащего титаносиликата фармакосидеритового типа $Cs_3[Ti_4O_3(OH)(SiO_4)_3] \cdot 4H_2O$ [8], в котором катионы цезия так же занимают расщепленную позицию с 50% заселенностью в центре каналов. В синтетических материалах катионы Cs^+ являются 10-координированными и образуют 8 связей с атомами кислорода каркаса и две связи с атомами кислорода молекул воды. Подобное расщепление позиции, которое наблюдалось также для стронция в Sr-замещенной форме иванюкита [5,6], связано со стерическими затруднениями, возникающими ввиду большого размера катиона цезия. Главным отличием Cs-замещенной формы иванюкита от синтетической фазы $Cs_3[Ti_4O_3(OH)(SiO_4)_3] \cdot 4H_2O$ является неполная декатионизация катионов K^+ и расщепление позиций молекул H_2O в каналах структуры первого соединения. Структурная формула Cs-замещенной формы иванюкита: $Cs_{1.9}K_{0.13}[Ti_4O_{2.03}OH_{1.97}(SiO_4)_3] \cdot 3.49H_2O$.

Заключение

Уточнение структуры иванюкита-Na-T в пространственной группе $R3m$ привело к более низкому фактору сходимости ($R_1=0.09$) по сравнению с данными, опубликованными ранее ($R_1=0.15$) [1] и подтвердило правильность исходной структурной модели. Структурные исследования K- и Cs-обменных форм иванюкита показали, что в ходе катионного обмена сначала происходит удаление части натрия из каналов титаносиликатного каркаса с перемещением катионов калия в центральную позицию, частичным протонированием титаноокислородных кластеров и переходом соединения в кубическую модификацию, а затем обмен катионов калия на катионы цезия.

Как отмечалось в работах [1,5], различия в кристаллической структуре природных титаносиликатов и их синтетических аналогов чаще всего обусловлены кинетикой диффузии катионов в каналах каркаса. Внекаркасные катионы природных соединений находятся в позициях с более характерной координацией, чем в синтетических образцах, по причине более длительного времени их образования. В отличие от природных материалов, в том числе подвергнутых ионному обмену, в синтетических образцах внекаркасные катионы обладают большей подвижностью из-за короткого времени синтеза данных соединений по сравнению с природными аналогами, в результате чего катионы не успевают найти наиболее стабильное равновесное положение в каналах. Вследствие этого, обменные реакции в синтетических соединениях протекают быстрее и глубже, чем в их природных аналогах.

Полученные данные позволяют более полно понять особенности процесса ионного обмена в титаносиликатах группы иванюкита, открывая новые возможности применения их синтетических аналогов в качестве сорбентов и матриц для локализации радиоактивного изотопа ^{137}Cs .

Благодарности

Авторы выражают признательность к. г.-м. н. В. Н. Яковенчуку за предоставление образцов минералов группы иванюкита, д. г.-м. н. Г. Ю. Иванюку и член-корр. А. И. Николаеву за помощь в исследованиях и обсуждение полученных результатов. Исследования проводились при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации».

Литература

1. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., PakhomovskyYa.A., Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A., Krivovichev S.V. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // *Am. Mineral.* 2009. Vol. 94. № 10. P. 1450–1458.
2. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Yanicheva N. Yu., Kalashnikova G. O., GanichevaYa. Yu. Sorption of cesium and strontium radionuclides onto crystalline alkali metal titanosilicates // *Radiochemistry.* 2017. Vol. 59. № 1. P. 65–69.
3. Britvin S.N., Gerasimova L.G., IvanyukG.Yu., Kalashnikova G.O., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovivhev S.V., Mararitsa V.F., Nikolaev A.I., Oginova O.A., Panteleev V.N., Khandobin V.A., Yakovenchuk V.N., YanichevaN.Yu. Application of titanium-containing sorbents for treating liquid radioactive waste with the subsequent conservation of radionuclides in Synroc-type titanate ceramics // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. Vol. 50. № 4. P. 598–606.
4. Яничева Н.Ю., Николаев А.И., Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Елизарова И.Р., Савченко Е.Э., Калашникова Г.О., Бритвин С.Н. Титанатная керамика на основе Cs-Sr обменных форм ЛНТ-9 и иванюкита // *Неорганическая химия - фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов. Материалы научной конференции. Санкт-Петербург. 4-5 марта 2016 г..СПб. Изд. Лема. 2016. С. 27–29.*
5. Спиридонова Д.В. Кристаллохимия и ионообменные свойства природных титаносиликатов групп зорита и иванюкита и их синтетических аналогов: дисс. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.05 / Спиридонова Дарья Валерьевна. СПб., 2010. 222 с.
6. Spiridonova D. V., Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N., PakhomovskyYa. A. Crystal structures of the Rb- and Sr-exchanged forms of ivanyukite-Na-T // *Geol. Ore Depos.* 2011. Vol. 53. № 7. P. 670–677.
7. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 2008. Vol. A64. № 1. P. 112–122.
8. Harrison W.T.A., Gier T.E., Stucky G.D. Single-crystal structure of $Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$, a titanosilicate pharmacosiderite analog // *Zeolites.* 1995. Vol. 15. № 5. P. 408–412.
9. Dadachov M.S., Harrison W.T.A. Synthesis and Crystal Structure of $Na_4[(TiO)_4(SiO_4)_3] \cdot 6H_2O$, a Rhombohedrally Distorted Sodium Titanium Silicate Pharmacosiderite Analogue // *J. Solid State Chem.* 1997. Vol. 134. № 2. P. 409–415.
10. Behrens E.A., Poojary D.M., Clearfield A. Syntheses, Crystal Structures, and Ion-Exchange Properties of Porous Titanosilicates, $HM_3Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($M = H^+, K^+, Cs^+$), Structural Analogues of the Mineral Pharmacosiderite // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8. № 10. P. 1236–1244.

Сведения об авторах

Яничева Наталья Юрьевна,

инженер, Центр наноматериаловедения КолНЦ РАН,
184209, Россия, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 11а, e-mail: mage13@bk.ru

Паниковский Тарас Леонидович,

аспирант, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
Кафедра Кристаллографии
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, e-mail: taras.panikovsky@spbu.ru

