

# **ЗЕЛЕНАЯ КНИГА**

**ИХТТ УрО РАН**

**2020 год**

ББК 20.1  
348

348 Зеленая книга : научная литература / ИХТТ УрО РАН. Екатеринбург : ООО «СМ-принт», 2020 г. – с. 176

ISBN 978-5-6045578-0-8

ББК 20.1

«Зеленая книга» посвящена актуальным экологическим проблемам, которыми занимается Институт химии твердого тела УрО РАН. Результаты многолетних исследований адресованы руководящим, промышленным и коммерческим структурам, заинтересованным в решении экологических ситуаций Уральского региона.

ISBN 978-5-6045578-0-8

© Институт химии твердого тела УрО РАН  
(ИХТТ УрО РАН), 2020 г.  
© ООО «СМ-принт», 2020 г.

## **СОДРЖАНИЕ**

Предисловие .....	5
Красненко Т. И., Ротермель М. В., Сирина Т. П. Разработка физико-химических и технологических основ рационального использования ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций .....	9
Курбатова Л. Д. Физико-химические основы высокоэффективной экстракционной технологии получения чистого оксида ванадия из техногенного ванадийсодержащего сырья .....	14
Поляков Е. В. Комплексная переработка техногенных ресурсов как основа реабилитации и развития промышленных городов на примере г. Карабаша Челябинской области .....	21
Ротермель М. В., Красненко Т. И. Кислые рудничные воды Урала: мониторинг уровня загрязнений, перспективы нейтрализации и очистки .....	30
Яценко С. П., Пасечник Л. А., Скачков В. М. , Сабирзянов Н. А. Комплексное освоение крупномасштабного техногенного сырья Урала – красных шламов глиноземного производства .....	42
Пасечник Л. А., Скачков В. М., Пягай И. Н., Яценко С. П. Извлечение редких металлов из красного шлама глиноземного производства с утилизацией печных газов .....	59
Пасечник Л. А., Медянкина И. С., Скачков В. М., Яценко С. П. Новые подходы для извлечения аморфного кремнезема из техногенных отходов Урала .....	70
Линников О. Д., Родина И. В. Глубокая очистка загрязненных вод от ионов меди .....	81
Линников О. Д., Родина И. В. Химическая очистка оборудования от отложений с высоким содержанием меди .....	83
Линников О. Д., Родина И. В. Технология переработки гипсовых шламов, содержащих ванадий и марганец .....	86
Линников О. Д., Родина И. В. Сравнительная эффективность коагулянтов и флокулянтов при очистке воды от коллоидно-дисперсных примесей .....	90
Гырдасова О. И., Красильников В. Н., Шалаева Е. В., Булдакова Л. Ю., Янченко М. Ю., Кузнецов М. В. Фотоокисление высокотоксичных форм мышьяка на катализаторах $Zn_{1-x}Cu_xO$ в видимом световом диапазоне .....	97

Богданова Е. А., Скачков В. М., Широкова А. Г., Сабирзянов Н. А. Биоматериалы на основе фосфатов кальция: синтез, свойства, применение .....	113
Владимирова Е. В., Васильев В. Г. Ультрадисперсные порош- ки металлов для использования в сельском хозяйстве .....	124
Яценко С. П., Скачков В. М., Пасечник Л. А. Перспективы использования жидких галлиевых сплавов .....	129
Захарова Г. С., Подвальная Н. В., Еняшин А. Н. Серебросодер- жащий бактерицидный материал .....	138
Кожевникова Н. С., Горбунова Т. И., Первова М. Г., Запевалов А. Я., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Фотокатализическое дехло- рирование как способ обезвреживания токсичных хлораренов .....	139
Волков И. В., Поляков Е. В. Гуминовые кислоты в процессах концентрирования микроэлементов и радионуклидов .....	155
Ермаков А. Н., Авдеева Ю. А., Лужкова И. В., Добрин- ский Э. К., Зайнулин Ю. Г. Переработка золы уноса методом низкотемпературной азотной плазмы .....	161
Широкова А. Г., Пасечник Л. А. Перспективы применения микрокапсулированных экстрагентов для извлечения РЭЭ .....	164
Патенты ИХТТ УрО РАН в области экологии .....	171

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

На сегодняшний день перед человечеством во весь рост встают экологические проблемы, обусловленные ростом промышленного производства и потребления. В этой связи раздаются голоса, призывающие отречься от прогресса и вернуться в каменный век. Реально ли это? Разумно ли это? И нереально, и неразумно. Нереально, потому что прогресс неостановим в силу человеческого любопытства и стремления к творчеству и бесконечному созиданию. Разумным решением является грамотное и научно обоснованное природопользование, ресурсосберегающие технологии и комплексная переработка сырья и отходов – как промышленных, так и бытовых. Именно поэтому становятся актуальными и важными научные разработки, основанные на комплексном решении экологических проблем. Сегодня ученые всего мира проводят исследования в этом направлении. Частью таких исследований являются разработки нашего института. В этой книге мы объединили наши результаты для того, чтобы представить их руководящим, промышленным и коммерческим структурам с целью решения экологических проблем уральского промышленного региона.

Разработки, представленные в «Зеленой книге», выполнены в различные годы. Это результаты как многолетних исследований, берущих начало в 70 – 80-е гг. XX в., так и совсем недавних, и более краткосрочных исследований. Так, например, «длинным» можно назвать поиск решения проблемы сохранения живой зоны в районах теплоэлектростанций, сжигающих мазут. Основную массу такого мазута сжигают на 30 крупнейших ТЭС страны. Каждый из нас поражался рукотворным озерам (из обмывочных вод котлоагрегатов) и горам (шлама) рядом с дымящимися трубами ТЭС вблизи больших городов в европейской части нашей страны.

Вот несколько цифр, а также констатация сложившегося положения. Ежегодно на теплоэлектростанциях сжигается 100–140 млн тонн мазута, в котором содержится 10–14 тыс. тонн пятиокиси ванадия и до 3 тыс. тонн никеля. При сжигании ванадий и никель концентрируются в золе, а при обмывке поверхностей нагрева котлоагрегатов – в обмывочных водах, частично

переходят в шламы, в атмосферу уходят тонны оксидов серы. Из-за отсутствия на ТЭС золоулавливающих устройств, а иногда и очистных сооружений для выделения ванадия из обмывочных вод большая часть ценных и в то же время токсичных металлов отравляет окружающую среду. Как же быть с разливными озерами и рукотворными горами? К работам по данному направлению приступили в 1978 г. (!!!) сотрудники лаборатории оксидных систем под руководством докторов химических наук профессора А. А. Фотиева и Б. В. Слободина и коллектив Челябинского НИИ металлургии, возглавляемый кандидатом технических наук Т. П. Сириной. Первый коллектив выполнил фундаментальные исследования многокомпонентных ванадиевых систем, что позволило проследить процессы фазообразования в отложениях котлоагрегатов, установить технологические условия их обработки. Коллектив Челябинского НИИ реализовал фундаментальные разработки на пилотном уровне в полупромышленных условиях. Однако промышленное масштабное использование разработок не реализовано и по сей день. На основе полученных данных написаны несколько коллективных монографий (2001–2005), в том числе двухтомник «Комплексная переработка ванадиевого сырья. Химия и технология» и «Комплексная переработка ванадиевого сырья. Металлургия».

Также традиционной для нашего института является проблематика, связанная с утилизацией красных шламов – отходов переработки бокситов при производстве алюминия. Перерабатывая боксит на глинозем, заводы большую часть его массы переводят в красные шламы, которые направляют в шламохранилища. В настоящее время красные шламы уральских заводов не утилизируются. Рекультивация шламоотвалов (нанесение полуметрового слоя земли и посев трав) частично решает экологические проблемы, связанные с просачиванием и пылеуносом. Но на настоящий момент рекультивировано только 5 % всей площади шламоотвалов. А между тем шламы могут рассматриваться как важный промышленно значимый источник многих ценных соединений: оксидов титана, ванадия, ниobia, циркония, металлов – галлия, скандия, иттрия, лантаноидов. Кроме того, возможно доизвлечение глинозема из красных шламов, в которых содержится 13–14 % оксида алюминия. Сотрудники ИХТТ во главе с доктором химических наук профессором С. П. Яценко занимаются проблемами перевода содержимого красных шламов «из отходов в доходы» несколько десятилетий. Разработаны технологические схемы

извлечения ценных компонентов, результаты их исследований обобщены в статьях, патентах, монографиях. Однако объемные инвестиционные вложения в извлечение большого числа содержащихся в шламах веществ отталкивают инвесторов от осуществления проектов. В этой связи сотрудниками института предложены так называемые блочные технологические схемы, при внедрении которых в производство могли бы вернуть затраченные средства в течение 1–2 лет. Их описание содержится в книге Н. А. Сабирзянова и С. П. Яценко «Гидрохимические способы комплексной переработки боксита», вышедшей в 2006 г.

Чрезвычайно важными и масштабными представляются нам проблемы г. Карабаша. Дело в том, что длительная разработка медно-колчеданных месторождений на Урале и последующая ликвидация рудников и шахт в 1990-х гг. привели к обострению экологической обстановки. Закрытые рудники и горные выработки вбирают в себя атмосферные осадки, пополняя залежи кислых рудничных вод. Проведенный и представленный в «Зеленой книге» мониторинг уровня загрязнений кислых рудничных вод наглядно свидетельствует о масштабе экологического неблагополучия нарушенных кислыми водами земель вблизи промышленных объектов и мест проживания людей и животных. Сложившаяся ситуация требует оценки уровня опасности водоемов с шахтными водами, разработки и реализации мер, направленных на улучшение их минерального и кислотно-щелочного состояния. Нам видится, что только нейтрализация и очистка вод, комплексная переработка техногенных отходов рудной переработки могут быть положены в основу реабилитации территорий, прилегающих к г. Карабашу.

Переработка руд с целью извлечения цветных металлов, например меди, сопровождается образованием и накоплением мышьякодержащих отходов. Эта проблема актуальна и для Свердловской области. В конце 90-х гг. XX в. группой ученых ИХТТ УрО РАН, НИИ УНИПРОМЕДЬ и Лесотехнического института совместно с комбинатом «Уралэлектромедь» (г. В. Пышма) были проведены первые исследования по полной утилизации медно-мышьякового кека. Коллектив ученых, возглавляемый Е. М. Гертман и А. А. Ивакиным, предложил рецептуру, дополняющую разработки Д. А. Беленкова. В шламовом цехе комбината «Уралэлектромедь» на опытно-промышленной установке было получено около 1 тонны концентрированной мышьяковой кислоты, из которой после добавления медного купороса и соединений хрома – около

5 тонн антисептика УЛТАН. А. Д. Беленковым были проведены глубокие исследования возможности применения антисептика для производства ж/д шпал, защиты полов в свинарниках, деревянных опор линий электропередач и получены санитарно-гигиенические сертификаты безопасности и т. п. С 1999 г. на АО «Уралэлектромедь» производство антисептиков группы ССА ведется по патенту № 2148493, в сущности, повторяющему принципы изобретения уральских ученых. Позднее, в 2006 – 2009 гг. в ИХТТ УрО РАН были разработаны технологические приемы производства антисептика типа УЛТАН с использованием отходов другого предприятия – СУМЗа.

Часть представленных здесь работ носит более академический характер. Это лабораторные исследования по обезвреживанию токсичных хлор- и мышьяксодержащих агентов, разработка бактерицидных серебросодержащих материалов, получение биоматериалов, совместимых с живыми тканями человека и животных.

В том случае, если исследования вызовут интерес и желание более глубоко погрузиться в экологические проблемы и предлагаемые нами решения, читатель может обратиться в наш Институт химии твердого тела.

От авторов  
профессор, доктор химических наук,  
главный научный сотрудник Отдела оксидных систем  
ФГБУН Института химии твердого тела  
Уральского отделения РАН  
Татьяна Илларионовна Красненко

# **РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВАНАДИЙ-НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО-КАЛЬЦИЙ- СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ**

Красненко Т. И., Ротермель М. В., Сирина Т. П.

Во многих регионах мира на сегодняшний день значительную роль в производстве электроэнергии играют тепловые электростанции (ТЭС), сжигающие мазут. Техногенные отходы ТЭС являются концентрированными продуктами сгорания мазута, они содержат золу, отложения, формирующиеся на поверхностях котлоагрегатов, и шламы – осадки, выделяемые при нейтрализации промывочных вод. Энергетические отходы ТЭС, сжигающих мазут нефтяных месторождений Поволжья, Урала, Сибири, в пересчете на оксиды содержат:  $V_2O_5$  – до 50 %; до 10 % каждого из оксидов натрия, магния, кальция, никеля, алюминия, значительные количества оксидов железа и кремния. Вовлечение в переработку этого вторичного сырья актуально, поскольку прежде всего ванадий и никель – ценные стратегически важные металлы, а их количество в ежегодно сжигаемых мазутах только Тюменского и Волжско-Уральского региона превышает 10 тыс. тонн и 2 тыс. тонн соответственно.

На любой ТЭС имеются шламонакопители, в которых скапливаются отходы, образующиеся при подготовке питательной воды котлоагрегатов за счет обработки сырой воды гидроксидом кальция и сульфатом двухвалентного железа для снижения ее жесткости. Исследования фазового состава сухих шламов химической водоочистки (ХВО) показали, что основу этих материалов составляет оксид кальция и/или известь.

В некоторых странах отходы ТЭС активно вовлекаются в производственную сферу. В Японии к концу 80-х гг. около 20 % потребности в ванадии покрывалось за счет переработки отходов ТЭС. В Канаде, США и Венесуэле ванадий, а также никель получают не только из зольных остатков ТЭС, но и из нефти и битума. В России переработка ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов электростанций до сих пор не освоена.

Целью нашей работы была комплексная переработка двух отходов ТЭС, ванадийсодержащих шлаков и кальцийсодержащих шламов ХВО с получением технической пятиокиси ванадия для выплавки феррованадия, композита, содержащего ванадий, никель, железо и гипс, являющегося комплексной шихтой для выплавки ферроникеля и обожженной извести, широко используемой в металлургии.

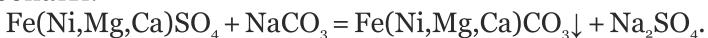
Кроме того, очень важен и экологический аспект – необходимость переработки отходов теплостанций. Для хранения отходов в каждой крупной ТЭС оказываются занятыми от 1 до 3 тыс. га земли (рис. 1). Отходы ТЭС содержат вещества различной степени токсичности. Наиболее токсичными являются соединения ванадия, никеля, серы, кальция, бенз(а)пирен. Повышение качества окружающей среды в промышленной зоне ТЭС предполагает изъятие канцерогенных соединений как из накопленных, так и из текущих поступлений, нахождение путей их детоксикации и/или их извлечение для прагматических целей.



Рис. 1. Шламовые поля Кармановской ТЭС

Усредненный химический состав энергетических отложений в пересчете на оксиды характеризуется наличием  $V_2O_5$  – 1,5 – 50 %;  $Na_2O$  – 1 – 9 %;  $CaO$  – 0,8 – 30 %;  $MgO$  – 2,5 – 10 %;  $NiO$  – 1 – 10,2 %;  $Fe_2O_3$  – 4,0 – 48 %;  $SiO_2$  – 10 – 20 %. В шламах ХВО содержится до 40 %  $CaO$ , 3,5 %  $MgO$ , 3 %  $SiO_2$ , 11,2 % – общий углерод, 0,2 % – S, 0,02 P и 5–7 %  $Fe_2O_3$ , потери при прокаливании при 400 – 600 °C состав-

ляют ≈ 40 %. Ванадий в отложениях входит в состав ванадатов натрия, магния, кальция и никеля, оксидных натрий-ванадиевых бронз, шпинелей, силикатных фаз, пятиокиси ванадия. Никель находится в составе шпинели, образует ванадаты и ферриты. Основными соединениями, входящими в состав шлама ХВО после прокаливания при 1 000 °C в течение одного часа, являются CaO (95–97 %) и феррит кальция  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (5–3 %). Сера присутствует в водорастворимых кристаллогидратах сульфатов никеля, железа, натрия, магния, сульфата ванадила и малорастворимого в воде кристаллогидрата сульфата кальция. Поскольку часть соединений серы, входящих в состав образующейся на стенках воздухоподогревателя золы, водорастворима, частичная десульфурация отходов ТЭС может быть проведена предварительной обработкой раствором карбоната натрия. За счет обменных реакций карбоната натрия с растворимыми сульфатами железа, никеля, магния и гипса образуются осаждающиеся карбонаты:



Утилизация углерода и уничтожение бенз(а)пирена из отходов ТЭС может быть осуществлена их выжиганием в интервале температур 600–850 °C.

Исходя из реального фазового состава непосредственная обработка ванадийсодержащих отходов в воде и кислых растворах может привести лишь к частичному переводу ванадия в раствор. Цель различных технологических приемов переработки сырья состоит в формировании ванадиевых соединений, пригодных для такого гидрометаллургического воздействия, в результате которого возможно более полное селективное извлечение в раствор ванадия и последующее его осаждение. Требованиям селективности удовлетворяют оксидные соединения ванадия, в которых ванадий, кислородный анион, – наименее прочно связан с катионной подсистемой. Целевые соединения в данном случае должны обладать гетеродесмическими структурами с доминирующими ковалентной ванадий-кислородной и ионной металл-кислородной связями. К таким соединениям принадлежат в первую очередь сложные соединения пятивалентного ванадия – ванадаты натрия и двухвалентных металлов – никеля, магния, кальция. Извлечение ванадия осуществляется в ходе обжига ванадийсодержащего сырья с добавками соединений натрия или кальция путем формирования соответственно водорастворимых ванадатов или легко растворяющихся в растворах серной кислоты

ванадатов кальция. При разработке оптимальных параметров технологических режимов извлечения ванадия необходимо опираться на знание диаграмм фазовых равновесий, моделирующих ванадийсодержащее сырье и композиции, являющиеся итогом его пирометаллургического передела:  $V_2O_5 - Na_2O - CaO - MO$  ( $M = Mg, Ni$ ).

В составе термообработанных композиций в зависимости от количества вводимых реагентов могут присутствовать как хорошо, так и труднорастворимые в технологически приемлемых условиях соединения ванадия. Присутствие труднорастворимых соединений обусловило поиск возможности использования этих композиций в металлургии, минуя стадию извлечения ванадия с последующим получением  $V_2O_5$  и феррованадия. Одним из направлений использования шлама явилось получение на его основе оксидного ванадиевого сплава. Исследования и практическое использование оксидного сплава показали, что при легировании стали он может быть с успехом применен вместо феррованадия.

Химический анализ твердой фазы ХВО показывает, что он содержит в основном  $CaCO_3$  и некоторое количество  $Ca_2Fe_2O_5$ .

Возможны следующие пути использования шламов ХВО:

1. Нейтрализация кислых сточных вод и отходов (металлургических, химических, бытовых и т. д.) с последующим извлечением из них ценных компонентов.

2. Использование в качестве наполнителя шихты при производстве стройматериалов (стеновых камней) в сочетании с песчано-гравийной смесью. Обожженные шламы ХВО, согласно проведенным исследованиям, пригодны как высокоэффективные пластифицирующие добавки для строительных и штукатурных растворов.

3. В сельском хозяйстве шлам ХВО в гранулированном виде возможно использовать как нейтрализующий материал для обработки кислых почв взамен доломитовой муки.

4. Использование шламов ХВО (вместо применяемого в настоящее время карбоната кальция  $CaCO_3$ ) в качестве кальцийсодержащей добавки при пирометаллургическом извлечении ванадия из других отходов электростанций – пылей, шлаков и шламов, образующихся при сжигании ванадийсодержащих нефтепродуктов.

Совместное использование двух отходов ТЭС, ванадийсодержащих шлаков и кальцийсодержащих шламов ХВО, позволяет получить товарную ванадиевую продукцию: техническую пятиокись ванадия для выплавки феррованадия, твердую фазу после извлечения ванадия, содержащую никель, железо и гипс, являющуюся комплексной

шихтой для выплавки ферроникеля, и обожженную известь, широко используемую в металлургии. Проведенные исследования по разработке физико-химических и технологических основ рационального использования ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций позволили предложить принципиальную технологическую схему комплексной переработки зол и шламов тепловых электростанций для получения товарных продуктов, используемых в металлургии (рис. 2).



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки зол и шламов тепловых электростанций

Единая технологическая схема предполагает создание научно обоснованной технологии, позволяющей максимально эффективно и экологически безопасно получить забалансовый источник ценных металлов, ванадия и никеля, и оптимизировать качество окружающей среды в промзонах ТЭС с возможностью ликвидации зольных отвалов и шламонакопителей.

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Курбатова Л. Д.

Комплексная переработка отходов металлургического производства и других видов техногенного сырья – конверторных ванадийсодержащих шлаков, отходов глиноземной и титановой промышленности, отработанных ванадиевых катализаторов производства серной кислоты – позволит утилизировать ванадийсодержащие отходы, исключить загрязнение окружающей среды, увеличить производство ванадия. Анализ существующих технологий извлечения ванадия свидетельствует о том, что ни одна из них в полной мере не отвечает одновременно таким требованиям, как полнота извлечения ванадия из ванадийсодержащего сырья, высокое качество продукта и экологическая чистота производства. Экономически и экологически целесообразная переработка ванадийсодержащего сырья становится возможной, если на стадии гидрометаллургической переработки ванадийсодержащего сырья в качестве основного метода выделения ванадия из технологических растворов применять экстракцию. Для повышения степени извлечения ванадия и уменьшения материальных затрат на технологический процесс нами был предложен новый подход, в котором с помощью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) возможно совместное извлечение ванадия (V) и ванадия (IV) одним экстрагентом. Как показывает отечественный и зарубежный опыт, сведения по совместной экстракции ванадия (V) и ванадия (IV) одним экстрагентом отсутствуют. Между тем в технологических растворах, особенно при извлечении ванадия из отходов глиноземного производства и отработанных катализаторов серно-кислотного производства, ванадий всегда присутствует в двух степенях окисления – одна превалирующая, основная (например, пять), и вторая сопутствующая (например, четыре) или наоборот. Поэтому в технологии получения чистых соединений ванадия стадии экстракционного извлечения всегда предшествует стадия перевода ванадия в одну степень окисления, что

требует соответствующего оборудования, дополнительных затрат времени и реагентов.

Для определения оптимальных условий совместной экстракции ванадия (V) и ванадия (IV) Д2ЭГФК была изучена система V (V) – V (IV) – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Д2ЭГФК при различных соотношениях ванадия (V) и ванадия (IV). Концентрация ванадия (V) и ванадия (IV) изменялась от 2,5 до 12,5 г/дм<sup>3</sup>. Исследования показали, что в присутствии ванадия (IV) коэффициент распределения ванадия (V) возрастает. В разработанных нами условиях предлагаемый экстрагент – ди-2-этилгексилфосфорная кислота – может одновременно извлекать как ванадий (V), так и ванадий (IV) с высокими коэффициентами распределения, на порядок превышающими коэффициенты распределения в известном способе экстракционного извлечения ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.

Известно, что ди-2-этилгексилфосфорная кислота является бифункциональным экстрагентом и имеет в своем составе две функциональные группы – гидроксильную и фосфорильную, которые могут быть использованы в процессе экстракции в зависимости от условий проведения процесса. В предлагаемом нами методе используются обе функциональные группы – гидроксильная и фосфорильная. При этом, как нами установлено, экстракция ванадия (IV) проходит по катионообменному механизму, а экстракция ванадия (V) проходит по гидратно-сольватному механизму, то есть ди-2-этилгексилфосфорная кислота экстрагирует ванадий (V) в виде ассоциата, в котором катионом является гидратированный и сольватированный ион диоксония, а анионом является ванадий (V) в виде декаванадат-аниона H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>4-</sup>, что и обуславливает высокую степень извлечения ванадия. При этом не требуется восстановитель, так как ди-2-этилгексилфосфорная кислота экстрагирует одновременно как ванадий (V), так и ванадий (IV). Сокращается расход экстрагента, поскольку одновременно извлекается как ванадий (V), так и ванадий (IV), а нами экспериментально установлено, что взаимодействие ванадия (V) и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты происходит в молярном отношении V (V): Д2ЭГФК = 10 : 1, в то время как взаимодействие ванадия (IV) и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, как известно, происходит в молярном отношении V (V): Д2ЭГФК = 1 : 2. При этом существенным является интервал значений рН. Так, при рН менее 2,0 наблюдаются потери ванадия (V) вследствие его перехода из экстрагируемой формы в виде декаванадат-аниона H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>4-</sup> в катионную форму VO<sub>2</sub><sup>+</sup> по реакции:



Ванадий в виде катиона  $\text{VO}_2^+$  почти не извлекается ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. При pH более 2,6 вследствие гидролиза наблюдается переход катиона ванадия (IV)  $\text{VO}^{2+}$  в ионную форму  $\text{VOOH}^+$ , которая экстрагируется хуже. При этом экстракция ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой проходит по реакции:



где  $(\text{HR})_2$  – молекула ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в димерной форме.

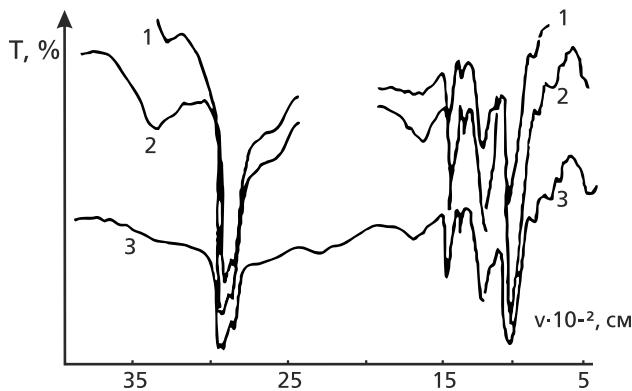


Рис. 1. Инфракрасные спектры системы ванадий (V, IV) – Д2ЭГФК.

1 – Д2ЭГФК;

2 – экстракт ванадия (V, IV) Д2ЭГФК;

3 – экстракт ванадия (IV) Д2ЭГФК

Из приведенного уравнения реакции (2) следует, что органическая фаза не полностью насыщается ванадием (IV), о чем свидетельствует сохранение части ионов водорода ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. В предлагаемых нами условиях гидролизу подвергается менее 0,1 % ионов ванадия (IV), поэтому ванадий (IV) экстрагируется ди-2-этилгексилфосфорной кислотой по реакции:



Следовательно, экстракция ванадия (IV) происходит при полном замещении ионов водорода ди-2-этилгексилфосфорной кислоты катионами ванадия (IV).

Исследование механизма совместной экстракции ванадия (V) и ванадия (IV) Д2ЭГФК проводили с использованием инфракрасной и электронной спектроскопии и химического анализа.

В инфракрасных спектрах наблюдается смещение полосы РО-связи в сторону низких частот ( $1\ 225 \rightarrow 1\ 210\ \text{см}^{-1}$ ). Смещение полосы РО-связи в сторону низких частот ( $1\ 225 \rightarrow 1\ 210\ \text{см}^{-1}$ ) и наличие в ИК спектрах экстрактов полос поглощения иона диоксония ( $1\ 650$ ,  $1\ 715$ ,  $2\ 140$ ,  $3\ 410\ \text{см}^{-1}$ ) указывает на гидратно-сольватный механизм экстракции с образованием ассоциатов. Кроме того, в инфракрасных спектрах экстрактов отсутствуют полосы поглощения Р-ОН-групп при  $1\ 700$ ,  $2\ 260$  и  $2\ 620\ \text{см}^{-1}$ , что указывает на катионаобменный механизм экстракции ванадия(IV) Д2ЭГФК. Полученные выводы подтверждаются и электронными спектрами экстрактов ванадия(V), ванадия(IV) и ванадия(V, IV) Д2ЭГФК.

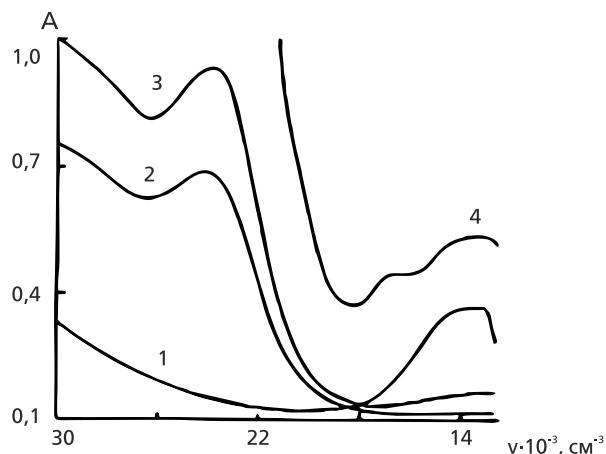


Рис. 2. Электронные спектры экстрактов ванадия (V) и ванадия (IV) ди-2-этилгексилfosфорной кислотой.

- 1 – экстракт ванадия (IV) Д2ЭГФК;
- 2 – экстракт ванадия (V) Д2ЭГФК;
- 3 – экстракт ванадия (V, IV) Д2ЭГФК,  $l = 0,2\ \text{см}$ ;
- 4 – экстракт ванадия (V, IV) Д2ЭГФК,  $l = 1\ \text{см}$

Для исследования катионаобменного механизма экстракции ванадия(IV) Д2ЭГФК был применен метод ЭПР. Исследование было проведено в широком диапазоне концентраций ванадия(IV): от 0,01 до 0,30 мол/л для выявления всех возможных комплексов, образующихся в экстракционной системе.

Исследования показали, что при экстракции ванадия(IV) Д2ЭГФК образуется два комплексных соединения. Одно из них было выделено в твердом виде. РСА показал, что это тригидрат сульфата ванадила. Тригидрат сульфатного комплекса ванадия(IV) кристаллизуется в виде димеров с мостиковыми сульфатными группами.

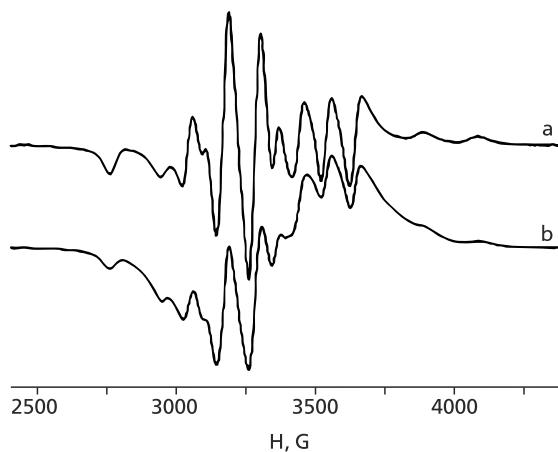
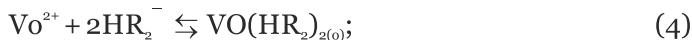


Рис. 3. Спектры ЭПР экстрактов ванадия (IV)  
ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. АП = 190 Гс и  $A^\perp = 90$  Гс.  
а – экстракт ванадия (IV) Д2ЭГФК,  $C_v = 0,01$  моль/л;  
б – экстракт ванадия (IV) Д2ЭГФК,  $C_v = 0,30$  моль/л

Таким образом, экстракция ванадия (IV) Д2 ЭГФК проходит с образованием в органической фазе двух комплексных соединений ди-2-этилгексилfosфата и сульфата ванадила и описывается уравнениями (4–8):



Как видно, Д2ЭГФК экстрагирует не только катион ванадия (IV) по реакции (4), но и его гидросульфатный комплекс по реакции (5). Гидросульфатный комплекс мало устойчив и по реакциям (6–8) переходит в сульфат ванадила. Таким образом, в органической фазе образуется два комплексных соединения – ди-2-этилгексилфосфат и сульфат ванадила. Обычно ди-2-этилгексилфосфорная кислота экстрагирует ванадий (IV) по реакции (4). Степень извлечения составляет только 80 %. В разработанных нами условиях ди-2-этилгексилфосфорная кислота экстрагирует ванадий (IV) по реакциям (4) и (5), что и приводит к более полному выделению ванадия (IV) до

98–99 %. При этом еще дополнительно выделяется ванадий (V) по гидратно-сольватному механизму в виде ассоциата, в котором на одну молекулу Д2ЭГФК приходится десять ионов ванадия (V). Это и приводит к более полному извлечению ванадия (V) до 98–99 %.

В табл. 1 приведены полученные нами результаты по совместной экстракции ванадия в двух степенях окисления (пять и четыре) одним экстрагентом – ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.

**Таблица 1. Совместная экстракция ванадия (V) и ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой**

№	Концентрация ванадия (V), г/дм <sup>3</sup>	Концентрация ванадия (IV), г/дм <sup>3</sup>	Степень извлечения ванадия (V), $\alpha_{V(V)}$ , %	Степень извлечения ванадия (IV), $\alpha_{V(IV)}$ , %
1	1,737	4,631	99,6	97,52
2	1,760	4,168	98,04	92,22
3	6,950	–	99,69	–

Как видно, при концентрации ванадия (V) и ванадия (IV) от 2 до 5 г/л степень извлечения ванадия (IV) составляет 92–98 %, при этом еще дополнительно извлекается 98,0–99,6 % ванадия (V). Новизна предлагаемого метода подтверждена патентом Российской Федерации.

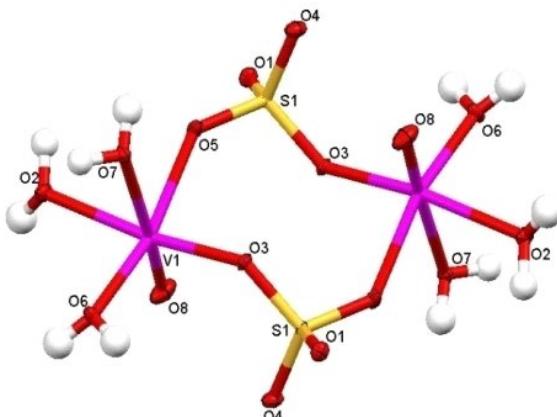


Рис. 4. Структура тригидрата сульфата ванадила.

Сингония кристалла моноклинная:

$a = 7,3561(4)$  Å,  $b = 7,3837(4)$  Å,  $c = 12,0066(5)$  Å,  $\beta = 106,404(4)$ °, пр.гр.  $P2_{1/n}$

Полученные результаты дают основание для рекомендации Д2ЭГФК в качестве эффективного экстрагента для совместной экстракции ванадия в двух степенях окисления (пять и четыре):

- коэффициент распределения ванадия более чем на порядок превышает коэффициент распределения ванадия (IV);
- сокращается расход экстрагента и число ступеней экстракции при сохранении полноты извлечения ванадия;
- не требуется дополнительных затрат на восстановление ванадия (V);
- нет необходимости в создании инертной или восстановительной атмосферы для поддержания ванадия в степени окисления четыре.

Все это позволяет осуществить процесс с максимальной эффективностью, уменьшив материальные и энергетические затраты, получить наиболее полное извлечение ванадия, а следовательно, будет способствовать созданию экологически чистой и экономически более выгодной энерго- и ресурсосберегающей экстракционной технологии получения чистого оксида ванадия из отходов металлургического производства и других видов техногенного и бедного природного сырья.

# **КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ РЕСУРСОВ КАК ОСНОВА РЕАБИЛИТАЦИИ И РАЗВИТИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГОРОДОВ НА ПРИМЕРЕ г. КАРАБАША ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ**

Поляков Е.В.

Разработана информационная, научная и технологическая база проектов развития и реабилитации г. Карабаша Челябинской области за счет внутренних и внешних ресурсов (проект МНТЦ № 1872 и др.). Установлен элементный, фазовый и минералогический состав продуктов переработки шлака медеплавильного производства методом (1) твердофазного распада, (2) плавки с использованием альтернативных восстановителей. Предложена технологическая схема выделения полезных компонентов. Изучена возможность создания тяжелых пропантов с использованием гранулированных шлаков для нефтегазовой промышленности путем покрытия шлаковых зерен оксидом кремния после галтования для достижения требуемой для пропантов прочности. Получены уникальные данные по элементному составу и спектру накопления тяжелых металлов в кормах и организме крупного рогатого скота, позволившие расширить созданную ранее модель переноса и накопления микроэлементов в объектах экосистемы Карабаша. Доказана эффективность применения энтеросорбента Bifez® (ферроцианидного сорбента тяжелых металлов) для оздоровления крупного рогатого скота и получения экологически чистой пищевой продукции на территории с высоким уровнем техногенного загрязнения, что обеспечивает элемент реабилитации населения территории.

## **Разработка модели переноса и накопления микроэлементов в экосистеме г. Карабаша**

Выполненные исследования элементного состава и спектра накопления тяжелых металлов в кормах и организме крупного рогатого скота позволили установить механизм переноса и накопления микроэлементов, определить эффективность применения энтеросорбентов на техногенно-загрязненных территориях г. Карабаша. Работа проведена ИХТТ УрО РАН совместно с представителями ООО «Эксорб» (д. т. н. В. П. Ремез), Свердловской научно-

исследовательской ветеринарной станцией г. Екатеринбурга (к. в. н. А. А. Малыгина, к. в. н. Л. Н. Аристархова) и главным ветеринаром г. Карабаша как в натурных условиях г. Карабаша, так и в лабораторных.



Участники работ по теме «Разработка программы по развитию и реабилитации г. Карабаша за счет использования комплекса технологий по переработке техногенных ресурсов города» ИХТТ УрО РАН – НТИИТФ – СНИВС – ЭКСОРБ на территории г. Карабаша

Разработаны технологические предложения по биологической очистке коровьего молока и мяса биосорбентом Bifez® как кормовой добавки в рацион коров и бычков личных хозяйств жителей г. Карабаша, что позволит существенно уменьшить или предотвратить попадание в пищу жителей города ядовитых металлов от выбросов ЗАО «Карабашмедь». Реализованы следующие направления технологического поиска:

- исследовано накопление металлов-токсикантов в зеленой траве, срезанной в четырех точках города и скошенной за пределами города на расстоянии 7–15 км;
- проведены токсикологические исследования молока, крови, мочи от лактирующих животных;
- исследован шерстный покров от животных разных возрастных групп;
- применен Bifez® лактирующим коровам и молодняку на откор ме;

- проведены токсикологические исследования биоматериала (мышечная ткань, печень, почка, легкое, сердце, лимфатические узлы) от опытных и контрольных животных;
- выполнены гистологические исследования паренхиматозных органов.

Все работы проведены с животными, находящимися в индивидуальном секторе г. Карабаша. Исследованиями доказано, что основное загрязнение почвенного покрова, воздушной среды и воды происходит в основном за счет выбросов ЗАО «Карабашмедь». За время работы предприятия в атмосферу города и близлежащие окрестности выброшено около 12 млн тонн вредных веществ. В водную систему поступали неочищенные сбросы, а промышленные отходы складировались прямо на территории города. Карабаш расположен в распаде гор, в результате чего географические условия способствуют скоплению вредных веществ в атмосфере города. Растительный и почвенный покров на территории части города полностью уничтожен. Исследования по накоплению токсичных элементов в организме животных проведены на биоматериале из северной и южной частей города. Взрослые животные (коровы) в летнее время года, как правило, пасутся за городом, молодняк (текущего года рождения) в большинстве случаев выпасается непосредственно в самом городе.

В опытах с биосорбентом использовано 14 лактирующих коров (7 опытных и 7 контрольных) и 12 бычков на откорме. Продолжительность опыта составила 5 месяцев. Перед началом опыта проведено клиническое обследование всех животных, взят биологический материал – кровь, молоко, моча, шерстный покров. Для проведения токсикологического анализа отобрана зеленая масса (трава) в различных участках города (территория городского сада, поселок Мордва, район Водокачки, ул. Республики), а также с сенокосных угодий при удалении от города на 5–15 км.

Минерализация полученных образцов биоматериала, кормов проводилась в лаборатории ГУ СНИВС методом мокрого и сухого озоления с использованием концентрированной азотной кислоты (осч) ГОСТ 26929-86, 30692-2000. Определение химического состава (более 30 химических элементов) выполнено в ИХТТ УРО РАН. Забор биологического материала проводили дважды – в июле (фоновые) и в конце опыта, т. е. перед забоем животных – в декабре. От убитых животных брали кусочки паренхиматозных органов для токсикологических и гистологических исследований. В ходе научно-производственных опытов учитывали клиническое состояние животных, поедаемость кормов, заболевания, визуальный прирост живой

массы. Анализ накопления токсичных элементов в зеленой траве с различных участков города показал, что суммарное загрязнение тяжелыми металлами (медь, цинк, свинец, никель, хром, кадмий) растительного покрова на территории г. Карабаша велико.

Полученные результаты сравнивали с имеющимися предельно допустимыми уровнями загрязнения и токсикологическими показателями анализа травы из условно чистой зоны Свердловской области (Пышминский район Свердловской области). Максимальное накопление токсичных элементов отмечено в траве из городского сада, где уровень свинца превышает ПДК в 76 раз, меди – в 50, цинка – в 32, железа – в 20, мышьяка – в 8, кадмия – в 6,7, хрома – в 6 раз. Поселок Мордва отличается от других районов города более высоким содержанием в траве хрома (60 ПДК), магния, алюминия и кальция. В траве на территории ул. Республики алюминия содержится 36 ПДК, железа 20 ПДК. Одним из факторов, наиболее объективно отражающих неблагоприятное воздействие техногенного загрязнения на животных, является уровень концентрации химических элементов в шерстном покрове. Токсикологический анализ шерстного покрова от коров и молодняка (20 животных) показал, что уровень накопления токсикантов зависит от возраста животного и, как правило, просматривается прямая зависимость от местоположения в городе подворного хозяйства. При этом установлено, что при избыточном содержании токсических веществ в кормах, шерстном покрове их уровень в молоке не выходит за пределы санитарно-гигиенической нормы.

При клиническом обследовании молодняка крупного рогатого скота в возрасте от 5 месяцев до 1,5 лет клинических признаков заболеваний не обнаружено. Постоянное поступление с кормами и воздухом токсических веществ неизбежно приводит к их накоплению в органах и тканях животного в количествах, значительно превышающих санитарные нормы. Накопление токсических веществ начинается уже с внутриутробного периода и достигает максимального накопления у взрослых животных.

С учетом полученных данных о накоплении в организме животных на экологически сложной территории больших количеств тяжелых металлов для профилактики токсикоза была проведена очистка организма выбранного стада с помощью энтеросорбентов. В опытах был использован препарат Bifez®, представляющий собой целлюлозно-неорганическую композицию, получаемую путем осаждения ферроцианида железа-калия на целлюлозном носителе в виде порошка с частицами размером 1,6–2,5 мм неопределенной формы темно-синего цвета. Bifez® применяли лактирующим коровам и

быкам на откорме. Давали Bifez® в утренние часы кормления вместе с концентратами. Животные поедали препарат охотно, отказа от корма не наблюдали. Отрицательного действия Bifez® не отмечено ни в одном случае его применения. Содержание химических элементов определяли в органах и тканях животных после убоя, а также в молоке и крови.

Как показало исследование, применение Bifez® предотвращает поступление токсических элементов в органы и ткани коров. Так, содержание мышьяка в печени опытных коров ниже в 340 раз, в сердечной мышце – в 4 раза, в легких, почках, мышечной ткани – в 2 раза по сравнению с контрольными животными. У коров, получавших Bifez®, уровень кадмия ниже в печени в 35 раз, в почках – в 2,8 раза. Меди у опытных животных меньше в 1,5 раза в мышечной ткани и в 2 раза – в печени. Аналогичная картина прослеживается и по снижению цинка. Его уровень в мышцах у опытных животных по сравнению с контрольными был ниже в 1,7 раза, в печени – в 2 раза.

Несмотря на то, что показатели химических элементов, содержащихся в молоке, не выходят за пределы физиологической нормы, тем не менее после применения Bifez® в молоке опытной группы коров снижается количество алюминия, хрома, никеля, мышьяка, кадмия, ртути на 76,3%; 25%; 61,5%; 57,9%; 97%; 53% соответственно, в то время как в контрольной группе коров одни показатели (ртуть, кадмий) остаются без изменения, а другие увеличиваются в десятки раз (алюминий, хром, мышьяк). Уровень свинца в молоке равномерно повысился как в опытной, так и в контрольной группе. Применение Bifez® быкам на откорме приводит к снижению уровня ряда токсических элементов. В мышечной ткани уменьшается концентрация хрома в 4 раза, ртути – в 3,4 раза, меди – в 2,2 раза, кадмия – на 31,8%, свинца – на 19,8%. В печени содержание хрома, мышьяка, свинца, стронция снижается в 2 раза, кадмия – в 1,3 раза, никеля – в 7 раз.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в г. Карабаше Челябинской области в растительных кормах и организмах животных происходит накопление токсических химических веществ в уровнях, превышающих в десятки раз максимально допустимые пределы. При высокой техногенной нагрузке на организм крупного рогатого скота не обнаружено выделения токсичных элементов с молоком в значениях, превышающих допустимые уровни. Применение препарата Bifez® обеспечивает снижение токсической нагрузки на организм животных и может быть рекомендовано для широкого применения в данной зоне с целью получения экологически чистой продукции.

## **Получение корундовой керамики с использованием карабашского шлака**

Эвтектические смеси с оксидами железа широко используются для снижения температуры спекания корундовой керамики. Целью поиска была разработка спеченного материала низкой стоимости с применением корундовых отходов (кыштымских шламов и карабашских шлаков). Исходные материалы измельчали до фракции ~ 80 мкм и подвергали термообработке. Смешивание сухих компонентов проводили в лабораторной мельнице на рольганге в течение 24 часов. После термообработки сухие смеси прессовали в виде таблеток на ручном прессе ударной нагрузкой. Качество прохождения реакции спекания оценивали микроскопически (по характеру микроструктуры и пористости), а также по пределу прочности на сжатие. Микроскопически структура образцов представляет собой спеченную тонкозернистую керамику с равномерной пористостью. Установлена возможность получения безпористого материала.

Для оценки возможности использования карабашского шлака в качестве абразивного материала определена его абразивная способность по ГОСТ 28924–91 «Материалы шлифовальные. Методы определения физических и физико-химических свойств» в сравнении с карбидом кремния и электрокорундом нормальным.

Метод заключается в истирании стеклянного испытательного диска о стеклянный притир с помощью водной суспензии испытуемого микропорошка в определенных условиях шлифования. Абразивная способность характеризует максимальную наработку зерен шлифовального порошка до их полного износа при истирании стеклянного испытательного диска. Испытания проводили на приборе «Шлиф-2». Подготовили прибор по ГОСТ 2892491 и нормативно-технологической документации на прибор. Методика проведения испытания была следующей: навеску материала помещали на центр притира, наносили пипеткой вокруг навески дистиллированную воду. Испытательный диск клади подготовленной поверхностью на навеску и аккуратно перемещали его круговыми движениями по притиру до образования абразивной суспензии.

Абразивная способность карабашского шлака примерно в 10 раз ниже абразивной способности карбида кремния черного и электрокорунда нормального. Термообработка шлака приводит к повышению абразивной способности на 25 %. В мелкодисперсном состоянии шлак может быть использован в качестве наполнителя полировальных кругов.

Для получения электронагревателей на основе медных и никелевых шлаков использовали две добавки: оксиды железа, в качестве которых использовали окалину и отходы графитации Челябинского электрометаллургического комбината. Наилучшей электропроводностью обладают составы на связке из жидкого стекла после обжига. Эти нагреватели отличаются высокой прочностью.

Медные шлаки возможно использовать для получения бетонов с температурой службы 1 000 °С с добавкой высокоглиноземистого цемента.

### **Переработка шлака медеплавильного производства методом твердофазного распада, плавки с использованием альтернативных восстановителей**

Данное исследование является составной частью решения задачи по поиску новых технологий переработки отвальных шлаков медеплавильного производства, расположенного в г. Карабаше. Группой чл.-корр. РАН В. Г. Бамбурова была сформулирована задача обеспечения комплексного использования шлаков данного типа с помощью применения металлургического процесса восстановительной плавки шлака с применением силицида железа. В качестве дополнительного компонента в шихту вводилось вещество, снижавшее до необходимых пределов вязкость высокотемпературного расплава. Ниже приведены результаты анализа образцов металлических капель, полученных в результате восстановительного плавления шихты с медиистыми шлаками, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), что позволило представить основные процессы, протекающие при восстановительном плавлении.

Для исследования методом РФЭС был взят образец (гранула), выбранный из набора близких по размеру и внешнему виду гранул с выраженными выделениями золотистого металлического цвета на поверхности. Цель исследования состояла в установлении химической природы поверхностных выделений образца-гранулы. Предполагалось, что на поверхности может присутствовать медь. РФЭС-измерения выполнены на электронном спектрометре VGESCALABMKII. Вакуум в камере анализатора во время исследований составлял  $10^{-10}$  мм рт. ст. Для очистки поверхности от углеводородных загрязнений и естественных окислов использовали  $\text{Ag}^+$ -ионное распыление в течение 10 минут ( $E=6$  кэВ,  $I=20$  мкА). Отметим, что подобная обработка не позволила полностью очистить поверхность от кислорода и углерода, это связано с развитой структурой поверх-

ности гранулы и сильным загрязнением поверхности на большую глубину. Полученные результаты обрабатывались по стандартным методикам.

При восстановительном плавлении шлака медеплавильного производства с силицидом железа образуется магнитная фракция восстановленного металла. Поверхность гранул содержит Al, Si, Fe, Cu, Mn, C, O и S. Указанные элементы распределены неравномерно. Медь и железо присутствуют на поверхности в виде чистого металла; железо частично окислено или существует в виде FeS; алюминий имеет как металлическую, так и оксидную форму; кремний присутствует на поверхности в виде  $\text{SiO}_2$ , допускается состояние кремния в форме силицида; для серы предполагается состояние типа FeS; углерод локализован на поверхности в виде слоя сажи или графита. На поверхности допускается присутствие ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Основные элементы на поверхности – алюминий и кремний, в меньшей и примерно равной степени – железо, медь и марганец.

Анализ объемной части образцов продуктов показал, что основным компонентом является концентрат металлического железа, не содержащий углерода, и, следовательно, представляющий коммерческий интерес в качестве полупродукта для черной металлургии. Предложенный метод восстановительного плавления гранишлака медеплавильного производства является перспективным, но требует определения технических и экономических показателей процесса восстановления.

### **Применение продукта твердофазного распада шлака как сорбента по отношению к тяжелым металлам и радиоактивным веществам**

Выполнен комплекс экспериментов по выявлению сорбционной селективности продуктов карботермического восстановления шлаков металлургического производства меди, проведена проверка результатов в радиохимическом отделе Всероссийского научно-исследовательского института технической физики (ВНИИТФ), и установлена сорбционная селективность нового материала по отношению к представительной группе микроэлементов. Для проведения экспериментов были использованы растворы, моделировавшие природную воду с повышенным содержанием кальция, тория, урана, висмута, свинца, редкоземельных элементов. Идентифицирован новый сорбционный материал. По результатам испытаний получен патент РФ на способ концентрирования цезия, церия, урана, плутония. Дополнительной особенностью данного сорбционного

материала является возможность его использования в качестве компонента портландцемента при организации процесса захоронения токсичных отходов. Рассматриваются перспективы применения данного сорбента для коммерческих целей на территориях, нуждающихся в быстром и эффективном удалении токсичных и радиоактивных делящихся материалов.

## **КИСЛЫЕ РУДНИЧНЫЕ ВОДЫ УРАЛА: МОНИТОРИНГ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И ОЧИСТКИ**

Ротермель М. В., Красненко Т. И.

Длительная разработка медно-колчеданных месторождений на Урале и последующая ликвидация рудников и шахт в 1990-х гг. привела к обострению экологической обстановки. Закрытые рудники и горные выработки вбирают в себя атмосферные осадки, пополняя залежи кислых рудничных вод. Сделанные нами фотографии п. Лёвихи Свердловской обл. и окрестностей г. Карабаша Челябинской обл. (рис. 1, 2) наглядно свидетельствуют о масштабе экологического неблагополучия нарушенных кислыми водами земель вблизи промышленных объектов и мест проживания людей и животных. Сложившаяся ситуация требует оценки уровня опасности водоемов с шахтными водами, разработки и реализации мер, направленных на улучшение их минерального и кислотно-щелочного состояния.



Рис. 1. Сбросы рудничных вод п. Лёвиха Свердловской обл.



Рис. 2. Поток рудничных вод, протекающих по г. Карабашу и впадающих в основное русло р. Сак-Елга (Челябинская обл.)

Первым этапом настоящей работы явилось определение химического состава и кислотно-щелочного состояния шахтных вод на пяти объектах горнодобывающей промышленности Среднего и Южного Урала: (1) на Лёвишинском руднике (Свердловская обл.), (2) на Ломовском руднике (Свердловская обл.), (3) на Александринском ГОКе (п. Нагайбак, Челябинская обл.), (4) на Михеевском ГОКе (п. Варна, Челябинская обл.), (5) пробы рудничных вод, впадающих в р. Сак-Елга, (г. Карабаш, Челябинская область). Химический состав вод определялся по основным макрокомпонентам:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , а также ряду микрокомпонентов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , весьма важных из-за своей токсичности. Химический анализ отобранных проб проводился методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой с помощью спектрометра iCAP 4300 PerkinElmer. Оценка степени загрязнения проведена с использованием в качестве критериев предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ГН 2.1.5.1315-03.

Шахтные воды характеризуются повышенной минерализацией (табл. 1).

**Таблица 1. Макро- и микрокомпонентный состав шахтных вод и соотношение величин загрязнения с их предельно допустимыми концентрациями**

Состав	Александринский ГОК, п. Нагайбак		Михеевский ГОК, п. Варна		р. Сак-Елга, г. Карабаш		Левихинский рудник, п. Лёвиха		Ломовский рудник, п. Ломовка	
	рН = 3,5		рН = 7,6		рН = 2,3		рН = 2,8		рН = 2,7	
	мг/дм <sup>3</sup>	в ПДК	мг/дм <sup>3</sup>	в ПДК	мг/дм <sup>3</sup>	в ПДК	мг/дм <sup>3</sup>	в ПДК	мг/дм <sup>3</sup>	в ПДК
Cu <sup>2+</sup>	14	14	0,04	0,04	3 500	3 500	93	93	103	103
Zn <sup>2+</sup>	70	70	0,004	0,004	12 130	12 130	373	373	250	250
Fe <sub>общ</sub>	10	33	0,16	0,5	450	1 500	590	1 967	375	1 250
Al <sup>3+</sup>	—	—	0,04	0,08	350	700	372	744	122	244
Ca <sup>2+</sup>	160	46	85	24	220	63	325	93	170	49
Mg <sup>2+</sup>	80	4	57	2,8	540	27	485	24	220	11
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	460	0,9	95	0,2	6 500	13	6 190	12	1 167	2,3
Cl <sup>-</sup>	75	отсут.	175	отсут.	52	отсут.	31	отсут.	16	отсут.
Na <sup>+</sup>	—	—	—	—	11	3	13	4	9	2,6
Pb <sup>2+</sup>	—	—	0,001	—	3,2	—	1,38	—	—	—
Cd <sup>2+</sup>	—	—	0,0001	0,003	0,5	17	0,4	13	—	—
As	—	—	0,005	0,1	1,2	24	0,5	10	—	—
Mn <sup>2+</sup>	1,02	10	—	—	10 000	100 000	—	—	—	—
Взвесь	924		22		525		92		198	
Минерализация	1 460		100		33 760		8 745		5 580	

Наиболее минерализованы шахтные воды объектов Свердловской обл.: воды Лёвихинского рудника – 8,75 г/л, Ломовского рудника – 5,58 г/л. Минерализация шахтных вод объектов Челябинской обл. ниже: от 0,1 г/л до 1,46 г/л в водах Михеевского и Александринского ГОКов соответственно. Минерализация ручья Рыжего, текущего по г. Карабашу, составляет 33,76 г/л. Преобладающим анионным компонентом шахтных вод является SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Максимальные концентрации – 6 190 и 6 500 мг/л установлены для вод Лёвихинского рудника и р. Сак-Елга соответственно. Здесь же отмечаются и некоторые количества Cl<sup>-</sup>, варьирующиеся от 31 до 52 мг/л. Для этих же объектов значение водородного показателя составляет 2,8 и 2,3, что свидетельствует о значительном закислении вод. Воды Михеевского и Александринского ГОКов менее насыщены SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 95 и 460 мг/л соответственно, однако содержание Cl<sup>-</sup> (от 75 до 175 г/л) выше соответствующего показателя для исследуемых объектов Среднего Урала.

Водородный показатель pH этих водосборников составляет 2–4 и 6,9–7,9. Значительные концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  свидетельствуют об усилении процессов окисления сульфидов после заполнения шахтными водами полостей горных выработок. Содержание практически всех макро- и микрокомпонентов превосходит нормируемые во много раз. Наиболее значительные загрязнения характерны для вод р. Сак-Елга и объектов Свердловской обл. Загрязнения вод Лёвихинского и Ломовского рудников превышают ПДК в сотни и тысячи раз. В меньшей степени проявляются загрязнения шахтных вод Александринского и Михеевского ГОКов. Повсеместно высоко содержание железа. Наиболее высока концентрация железа в водотоце Лёвихинского рудника. Высоки концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , катионов щелочноземельных элементов –  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , несколько ниже ионов меди. Основными микроэлементами являются  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , распространенность которых в разных районах различна. Определение показателей загрязнения техногенных шахтных вод позволяет охарактеризовать их как «экстремальные».

Особенное внимание на втором этапе работы удалено р. Сак-Елга, (г. Карабаш Челябинской обл.), продемонстрировавшей наихудшие показатели загрязнения (рис. 3). Река Сак-Елга является левобережным притоком р. Миасс. Она берет начало в отрогах горы Юрмы,



Рис. 3. Пойма р. Сак-Елга (г. Карабаш Челябинской обл.)

в 7–10 км западнее г. Карабаша. Длина реки 19 км, площадь водосбора 135 км<sup>2</sup>, глубина 0,2 – 0,3 м. В верхнем течении сток реки зарегулирован Богородским прудом. На территории города в р. Сак-Елга впадает р. Серебрянка (на участке Богородского пруда) и Рыжий ручей (рис. 4).



Рис. 4. Место слияния ручья Рыжего и р. Сак-Елга (г. Карабаш Челябинской обл.)

Качественный состав вод р. Сак-Елга формируется под влиянием сбросов сточных вод и загрязняющих веществ, поступающих с водосборной площади. На участке Богородского пруда река опосредованно через р. Серебрянку загрязняется производственными сточными водами ЗАО «Карабашмедь», в нижнем течении в реку отводятся хозяйственно-бытовые сточные воды города, а впадающий в реку ручей Рыжий несет ливневые и талые воды с территории города и с производственной площадки ЗАО «Карабашмедь».

Почти двухсотлетняя работа по добыче и переработке колчеданных руд в окрестностях г. Карабаша привела к образованию обширных площадей и объемов отложений, сложенных сульфидными материалами, которые окисляются на поверхности под воздействием воды и воздуха (рис. 5), что способствует загрязнению реки стоками с них.



Рис. 5. Пиритные отложения в пойме р. Сак-Елга (окрестности г. Карабаша Челябинской обл.)

Помимо этого, кислые водоемы – прудки, образованные на местах шламоотвалов отработанной шахты «Южная» (рис. 6), вносят свой вклад в сезонное увеличение концентрации техногенных загрязнений. Усугубляется ситуация местным ландшафтом, который способствует скоплению загрязняющих веществ в реке: ложе Соймановской долины, на которой расположен г. Карабаш, имеет уклон в сторону долины р. Сак-Елга.



Рис. 6. Кислые прудки (г. Карабаш Челябинской обл.)

Загрязненный сток р. Сак-Елга оказывает непосредственное влияние на качество основного резервуара питьевой воды г. Челябинска – Аргазинского водохранилища (рис. 7).

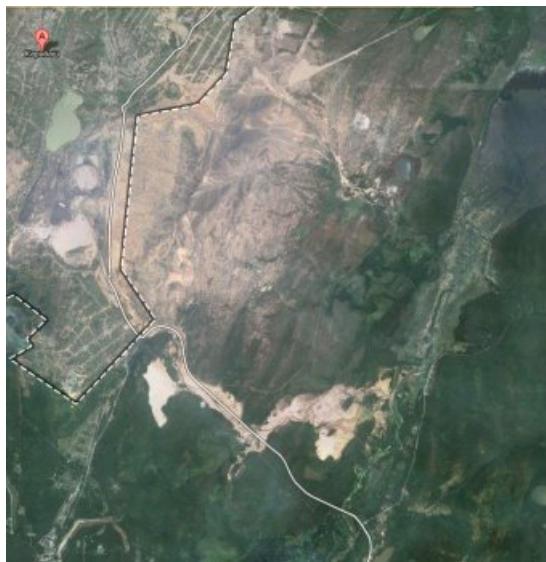


Рис. 7. Место впадения р. Сак-Елга в озеро Аргази Челябинской обл.  
(источник Google карты)

Нами проведен гидрохимический мониторинг р. Сак-Елга с октября 2017 г. по сентябрь 2018 г. Выбор расположения контрольного створа для забора проб воды осуществлялся с учетом гидрологических и морфометрических особенностей, расположения источников загрязнения, количества и состава сбрасываемых сточных вод. Гидрохимические наблюдения проводились в створе, расположенным в 200 м от слияния р. Сак-Елга и ручья Рыжего, между хвостохранилищем № 4 и Александровским мостом, по автодороге Карабаш – Миасс. Химический состав вод определялся по основным макрокомпонентам:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , а также ряду микрокомпонентов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Данные мониторинга качественного и количественного состава р. Сак-Елга представлены в табл. 2. Мониторинг состава воды проводился в течение семи месяцев, т. к. оставшиеся пять месяцев в году отмечается отрицательная среднемесячная температура воздуха (ноябрь – март), вода находится в замерзшем состоянии, и состав ее на 100 % определяется подземными источниками.

**Таблица 2. Качественный и количественный состав вод р. Сак-Елга в период с октября 2017 г. по сентябрь 2018 г.**

Ионы	Даты взятия проб и концентрация компонентов, мг/л									Превышение ПДК, раз
	ПДК	17,10	15,04	22,05	19,06	31,07	14,08	11,09	среднее	
Al	0,2	27	1,5	1,3	12	40	27	24	18,9	94,5
As	0,01	< 0,1	< 0,01	< 0,01	—	0,3	0,2	30	5,1	510
Ca	180	220	65	55	130	310	300	290	195,7	1
Cd	0,001	0,1	0,025	0,03	0,05	0,150,	0,2	2,7	0,47	465
Cr	0,05	0,03	< 0,01	0,014	0,01	06	< 0,01	0,03	0,023	—
Cu	1	12,7	1	0,6	11	30	23	38	16,6	17
Fe	0,3	120	0,1	0,1	170	290	200	250	147,1	491
Mg	50	150	36	32	175	230	220	200	149	3
Mn	0,1	31	3,5	2,5	30	20	22	21	18,6	186
Na	200	50	18	17	50	50	10	65	37,1	—
Ni	0,02	1	0,2	0,14	0,7	1,2	1,4	2,7	1,05	52
Pb	0,01	0,2	< 0,01	< 0,1	< 0,1	0,1	0,15	0,3	0,14	14
Zn	1	40	12	15	32	55	70	150	53,4	53
Si и [SiO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	500	1 900	330	240	2 000	3 000	2 100	2 700	1 753	3,5
Cl <sup>-</sup>	350	0,1	20	0,01	< 0,1	50	20	< 1	13	—
pH	6–9	2,4	3,9	4	2,8	2,7	3,2	3	3,1	2

Вода в реке хронически загрязнена ионами тяжелых металлов. Концентрация в воде ионов цинка соответствовала уровню высокого загрязнения на протяжении всего периода наблюдений. Максимальное содержание цинка – 150 ПДК, отвечающее уровню экстремально высокого загрязнения, зафиксировано в сентябре. Содержание в реке ионов меди в течение периода наблюдений также оставалось высоким. Экстремально высокий уровень загрязнения р. Сак-Елга марганцем наблюдался в течение всего периода мониторинга и достиг своего пика – 300 ПДК в октябре. Концентрации в воде ионов никеля варьировались от 7 ПДК в мае до 135 ПДК в сентябре. Усредненные концентрации ионов железа соответствуют уровню экстремально высокого загрязнения. Концентрации ионов кадмия превышали ПДК в сред-

нем в 465 раз. Наихудшая экологическая ситуация наблюдалась в летний период. Высокие температуры, снижение дождевых осадков способствовали уменьшению водности р. Сак-Елга и накоплению загрязняющих веществ, поступающих из различных слоев почвенно-грунтовой толщи водосбора. Под действием этих природных и техногенных факторов отмечено экстремальное закисление реки, максимальный уровень pH достиг 4 в мае.

Первым этапом обезвреживания вод реки является их нейтрализация. В данной работе в качестве нейтрализующего агента предложены шламы химической водоочистки (ХВО), складируемые вблизи теплоэлектростанций (ТЭС) и котельных (рис. 8).

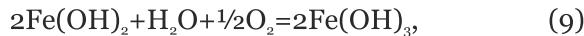
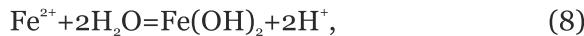
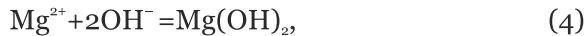


Рис. 8. Шлам химической водоподготовки Ново-Стерлитамакской ТЭЦ

Согласно повсеместно используемым технологиям очистка воды, поступающей на ТЭС из природных водоемов, производится методом известкования и коагуляции при ее обработке гидроксидом кальция и сульфатом железа (II) для удаления примесей бикарбонатов, сульфатов и силикатов кальция, магния, железа и других элементов при постоянном барботаже воздуха. В процессе парообразования данные соединения формируют сложные накипеобразующие химические композиции, которые, осаждаясь на внутренних стенках теплопередающих поверхностей, снижают теплопроводность металла, что приводит к перерасходу топлива и перегреву металлических конструкций котлоагрегата. В присутствии извести происходит гидролиз сульфата железа (II) и дальнейшее окисление железа кислородом, растворяющимся в воде при барботаже воздуха с образованием гидроксида железа (III). Первоначально это коллоидная система, а затем хлопья за счет избытка свободной энергии захваты-

вают образующуюся взвесь и механические примеси, присутствующие в исходной воде, формируя шлам ХВО. При хранении шламов некоторый избыток гидроксида кальция в суспензии взаимодействует с  $\text{CO}_2$  воздуха, образуя в осадке дополнительное количество  $\text{CaCO}_3$ .

Данные процессы описываются следующими реакциями:



Основным способом утилизации шламов на сегодняшний день служит их размещение в виде пульпы в шламонакопителях. После заполнения шламонакопитель либо очищают, либо после естественного обезвоживания продолжают накопление отхода (рис. 9). Накопители как гидротехнические сооружения требуют проведения



Рис. 9. ТЭЦ-3 (г. Челябинск), шламонакопитель, сброс пульпы в шламонакопитель

дорогостоящих мероприятий по обеспечению промышленной безопасности. С течением времени для хранения шламов в районе ТЭС отчуждаются все большие территории, что является одной из наиболее значимых экономических и экологических проблем теплоэнергетики.

Нами проведен химический анализ шламов ХВО следующих ТЭС России: Ново-Стерлитамакской ТЭЦ, Кармановской ГРЭС, ТЭЦ-26 Москвы, Каширской ГРЭС. Установлено, что шламы ХВО различных ТЭС имеют аналогичный химический состав, который, в зависимости от состава исходной природной воды, изменяется незначительно. Основу составляет карбонат кальция, что обуславливает единство химических свойств и фазового состава шлама ХВО и позволяет распространить результаты исследований по разработке способов утилизации шламов ХВО не только на шламы текущей выработки и накопленные в картах шламоотвалов конкретной ТЭС, но и на шламы, производимые другими теплостанциями.

Ежегодно на ТЭС средней мощности образуется более 7 тыс. тонн (по сухому веществу) шлама ХВО, состоящего преимущественно из карбоната кальция (75–90 %), гидроксида железа (5–10 %), гидроксидов кальция и магния (2–5 %), гипса (2–5 %). Влажность шлама ХВО непосредственно после сброса в шламонакопитель составляет ~ 90 %, влажность воздушно-сухого шлама 40–45 %. Величина pH пульпы зависит от содержания твердой составляющей в суспензии шлама ХВО. При изменении концентрации от 2,5 до 40 г/л величина pH изменяется от 11,5 до 12,5 для свежего шлама и от 9 до 9,5 для длительно выдержанного на воздухе.

На основании исследований физико-химических свойств определена возможная схема использования шлама ХВО. Шламы могут поступать на переработку как в виде свежей пульпы – текущая выработка, так и из шламонакопителей. В обоих случаях необходима стадия отстаивания – сгущения твердой фазы. При этом осветленный раствор или фильтрат поступает в обратный цикл ТЭС. Сгущенная часть пульпы поступает на нейтрализацию кислых рудничных и сточных вод.

Для моделирования процесса нейтрализации кислых рудничных вод шламами ХВО в процессе дальнейшей работы использован шлам, отобранный на ТЭЦ-3 ( $\text{pH}=9,6$ ). Для приготовления модельных растворов кислых рудничных вод были использованы перекристаллизованные сульфаты меди, цинка и железа. После растворения солей при температуре 25 °C в солевой раствор вводили 0,1 N раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для корректировки pH до 2,8. При активном перемешивании и

измерении pH порционно вводился нейтрализующий реагент. При достижении необходимого уровня pH раствор продолжал активно перемешиваться в течение 1 часа, затем фильтровался. Приготовленные модельные растворы соответствуют составу техногенных вод Лёвихинского ГОКа. Определение концентраций меди, цинка и железа в фильтрате проводилось фотоколориметрическим методом. Установлено, что после pH = 5,2–5,4 при добавке шлама XBO за счет увеличения расхода реагента до 10–12 г/л показатель pH практически не изменялся (рис. 10).

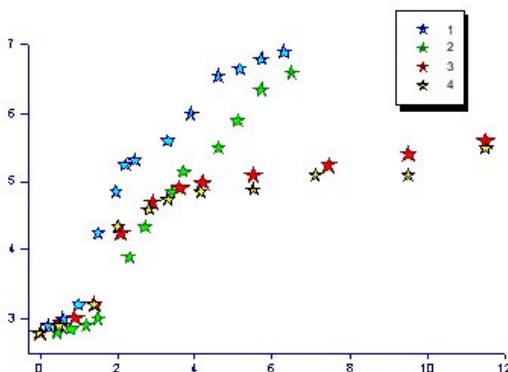


Рис. 10. Зависимость pH раствора от расхода реагентов:  
1 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2 –  $\text{NaOH}$ ,  
3 – шлам XBO, 4 –  $\text{CaCO}_3$

Однако уже при pH = 5,2 за счет добавки шлама XBO концентрация металлов в растворе снижалась, в г/л: Cu до 0,02; Zn до 0,04; Fe до 0,02, что показывает возможность использования шлама XBO не только для нейтрализации кислых техногенных вод, но и для осаждения основных металлических компонентов. Для модельных растворов, в которых были растворены индивидуальные сульфаты меди, цинка и железа, степень извлечения ионов меди и железа составила 96 и 99 % соответственно. Однако при исследовании степени осаждения меди, цинка и железа из проб, взятых в р. Сак-Елга, удовлетворительные данные получены только для ионов меди (100 %), а для железа и цинка значения степени осаждения составили 56–83 и 31–38 % соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в коллективном растворе процесс осаждения осложнен взаимодействием солей металлов, что требует продолжения исследований в этом направлении.

## **КОМПЛЕКСНОЕ ОСВОЕНИЕ КРУПНОМАСШТАБНОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ УРАЛА – КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Яценко С. П., Пасечник Л. А., Скачков В. М., Сабирзянов Н. А.

Алюминиевая промышленность является одной из фундаментальных отраслей экономики как в России, так и во всем мире. Расширение сфер применения алюминийсодержащих материалов стимулирует стремительный рост объемов производства глинозема (оксида алюминия) и алюминийсодержащих сплавов. Российский экспорт алюминия в настоящее время достигает почти 50 % объема вывоза цветных металлов, что позволяет в некоторой степени влиять на ситуацию на мировом рынке. Существенное с точки зрения экологии преимущество алюминия – его легкость. Это свойство металла играет большую роль в эволюции транспортного строения, снижая вес агрегатов и, как следствие, сокращая объем выбросов веществ, загрязняющих атмосферу. Наземные и воздушные транспортные средства, произведенные из материалов с высоким содержанием алюминия, за время общего срока эксплуатации могут обеспечивать снижение энергопотребления на 20 % и сокращение выбросов углекислого газа на 17 %. Высокая теплопроводность позволяет значительно сэкономить на отоплении и освещении при строительстве энергоэффективных и экологичных зданий. Светопрозрачные фасады небоскребов пропускают на 20 % больше света, чем обычные окна. Наиболее высокое потребление в мире в единицах «килограмм алюминия на душу населения» приходится на страны с высокоразвитым автомобилестроением, таких как Германия, Южная Корея, где уровень среднедушевого потребления превышает 26 кг в год, на США, Швецию, Японию, ОАЭ, Китай – 15–16 кг в год. Россия отстает от среднемирового уровня, потребляя примерно 5,4 кг на человека, при мировом уровне в 7,7 кг.

Уральский регион является крупнейшим в России производителем бокситов, которые добываются в тяжелых природных и экономических условиях. Их переработка осуществляется на двух заводах Свердловской области (рис. 1), выпускающих до 70 % отечественного глинозема. Для производства глинозема способом Байера используют преимущественно высококачественные бокситы, количество



Рис. 1. Глиноземные заводы Свердловской области

которых ограничено. Поэтому глиноземные предприятия вынуждены импортировать из тропических стран необходимое по качеству сырье, а также перерабатывать собственные низкосортные бокситы. Низкокачественные высококремнистые бокситы перерабатываются методом спекания с содой и известняком при повышенной температуре, а также комбинированными вариантами. При этом все технологии предусматривают извлечение из природного сырья только алюминия. В результате такой переработки образуется большое количество отходов, так называемых красных шламов (КШ), которые складируются в пределах промышленной зоны предприятия. В зависимости от технологии и состава используемых сырьевых материалов при производстве 1 тонны глинозема образуется 1–2 тонны красных шламов. Эти отходы в виде шламовой пульпы перекачиваются по трубопроводам и складируются в специально оборудованных шламоотвалах, чтобы исключить их воздействие на окружающую среду и человека. Располагаются шламохранилища вблизи самого предприятия, зачастую градообразующего, соответственно, в непосредственной близости от жилой зоны. Содержание их удорожает стоимость выпускаемого глинозема на несколько долларов каждой тонны продукции. Следует учитывать, что шламохранилища представляют собой сложные инженерно-технические сооружения, оборудованные насосами, шламопроводами и водоводами больших диаметров, системой возврата осветленной воды.

Реализуемые владельцами заводов природоохранные мероприятия сводятся сегодня к сокращению энергоемких производств, выбрасываемых большое количество газообразных отходов, и увеличению платежей за содержание отвалов и к их расширению. Кроме того, отнесение шламов к вторичным продуктам производства

позволяет кардинально вывести их из категории отходов. В Свердловской области на каждом из двух алюминиевых заводов имеются по три шламохранилища, занимающие более сотни гектаров каждое. Ежегодно каждый завод добавляет еще более 1 млн тонн щелочного шлама. Распространение ареала загрязняемых территорий в непосредственной близости от действующего шламоотвала прослеживается на космоснимке (рис. 2).



Рис. 2. Космоснимок действующего шламоовала № 2 ОАО «БАЗ-СУАЛ» (Google Планета Земля)

Эти ситуации приводят к утечке щелочных подшламовых вод и в подземные источники, пылеуносу с поверхности отвалов высокодисперсной пульпы на большие расстояния и даже к экологическим катастрофам с разрушением дамб шламохранилищ. На глиноземном заводе компании Ajkai Timföldgyár Zrt в г. Айка 4 октября 2010 г. в результате разрушения дамбы произошел прорыв шламохранилища, вызвавший затопление близлежащих населенных пунктов токсичными химическими отходами, в результате чего погибли десять человек. Произошла утечка приблизительно 1,1 млн кубометров красного шлама. Отработанное и рекультивированное шламохранилище также не вызывает благоприятного впечатления даже по прошествии многих десятилетий. Высокое содержание щелочей в

шламе привело к бедственному положению окружающей среды, практически лишив ее растительности и животного мира на огромной территории. Шламовое поле на рис. 3, бывшее в эксплуатации в период с 1953 по 1982 г. на ОАО «БАЗ», на территории 240 гк хранит в себе почти 50 млн тонн шлама. Покрытие слоем инертных отходов и почвы с последующим травопосевом снимает лишь вопрос пылеуноса.



Рис. 3. Космоснимок и фото территории рекультивированных шламоотвалов

Бурение рекультивированного шламоотвала показало, что внутри захоронения остается подвижная жидккая пульпа, которая продолжает проникать в нижележащие водоносные слои.

В 2015–2016 гг. экологические мероприятия на обоих заводах Свердловской области были направлены на увеличение площадей

отвалов. В результате введены в эксплуатацию новые территории, которые будут обеспечивать бесперебойную работу заводов до 2036 г. На ОАО «УАЗ» в течение некоторого времени отрабатывалась технология сухого складирования шлама, которая требует постоянного орошения шламполя для предотвращения пылеуноса. В результате жилые кварталы города зачастую покрывались слоем красной пыли. Экстремально быстрые темпы развития мировой глиноземной промышленности привели к катастрофичному увеличению объемов отходов варварской технологии переработки бокситов. В настоящее время глобальный запас красных шламов, хранящихся в наземных шламоотвалах, оценивается более чем в 3,5 млрд тонн при ежегодном темпе роста примерно 0,12 млрд тонн. К сожалению, средний коэффициент вовлеченных в утилизацию красных шламов в мире не превышает 15 %, наибольшая переработка достигнута в Китае и составляет 4–5 %.

Кардинальной технологии полной комплексной переработки КШ, несмотря на многочисленные исследования отечественных и зарубежных научных коллективов, до сих пор не предложено. Основная задача переработки техногенных отходов, и КШ в частности, заключается в том, чтобы при минимальных затратах добиться максимального извлечения полезных составляющих и полной их утилизации. Таким образом, фундаментальные исследования, направленные на создание эффективных технологий комплексного использования невозобновляемого минерального сырья, а также полной или частичной переработки красных шламов, являются важным резервом повышения эффективности производственных процессов в металлургии, решения проблем рационального использования природных ресурсов с вовлечением техногенных отходов и сохранения среды обитания.

После выделения алюминия в составе КШ остается целый ряд не менее ценных компонентов, таких как железо, титан, недоизвлеченный алюминий, кремний, некоторое количество редких и редкоземельных элементов. Этот отход производства оказывает негативное воздействие на экосистемы высокой щелочности при значении pH подшламовых вод более 12 единиц, а также благодаря содержанию других токсичных компонентов: мышьяка, ванадия, хрома и даже радиоактивных элементов.

В мировой практике развиваются два направления утилизации КШ глиноземного производства. По первому варианту пирометаллургическая переработка КШ предполагает выделение металличес-

кого железосодержащего продукта и глиноземистого шлака для производства цемента и получения стройматериалов. Предлагаемые металлургами решения требуют снижения щелочности и влажности шлама (исходный шлам после фильтра содержит 25–30 % влаги). При значительных добавках шлама в доменный процесс в агломерате или окатышах необходимо снизить содержание серы и фосфора, которые ухудшают качество чугунов. Применение обогатительных методов (магнитной сепарации с напряженностью поля  $H = 32\text{--}48 \text{ кА/м}$ ) дает малый выход – не более 5–10 % пригодного для металлургического передела продукта в виде магнетитового концентрата. Высокоинтенсивная ММС ( $H = 800 \text{ кА/м}$ ) увеличивает выход продукта до 10–15 %, но снижает содержание оксидов железа с 60–65 до 50 %. Конечные продукты обогащения не устраивают металлургов низким содержанием железа, а технологов – низким извлечением. Кроме того, перед транспортировкой на предприятия черной металлургии шлам должен быть отфильтрован, что достаточно сложно осуществимо ввиду его высокой дисперсности при содержании фракции – 50 мкм практически 80 %, и просушен для предупреждения смерзаемости. Подобная подготовка шлама к транспортировке значительно удороожает его применение и в строительстве, делая его неконкурентоспособным. Использование всей массы шламов без разделения и специальной подготовки для дорожного строительства требует больших добавок цемента и извести для снижения текучести. Массовая утилизация и пирометаллургическая переработка не предусматривают извлечения ценных элементов, содержащихся в небольших количествах в КШ.

Второй подход объединяет гидрохимические способы, в основе которых лежат гибкие технологии блочного типа для последовательного разделения компонентов. Такой подход в зависимости от запроса рынка позволяет манипулировать отдельными блоками технологии – увеличивать или уменьшать объемы выпуска требуемого продукта или переходить на другие номенклатуры продукции. Такой подход представляет интерес, если рассматривать красный шлам как источник редких и редкоземельных металлов. Особенно это важно в связи с очень сложной ситуацией с сырьевой базой редких металлов в России.

### **Кислотные методы обработки КШ для получения коагулянтов и пигментов.**

Ряд проработанных в ИХТТ УрО РАН вариантов глубокой химической переработки КШ предусматривает получение ряда наиболее

ценных и доступных продуктов: концентратов РЗМ, оксидов скандия, иттрия, пигментов, коагулянтов, глинозема и других. Сущность гидрохимических технологий в общем виде сводится к растворению исходного сырья (в данном случае КШ) в кислотных либо содо-щелочных растворах с последующим осаждением или отделением целевых компонентов и соединений из жидкой фазы. Для повышения эффективности этих процессов (в первую очередь вскрытия) шлам подвергается предварительной обработке или активации. Существенное снижение энергетических и материальных ресурсов возможно с использованием методов обогащения КШ (магнитная, электростатическая или гравитационная сепарации). В средний фазовый состав исходного КШ входят следующие минералы, мас.%: гематит 35–38, шамозит 8–12, гидрогранат 14–18, гидроалюмосиликат 12–16, магнетит 2–5, прочие минералы (кальцит, перовскит, диаспор, пирит и др.) 8–10 с существенными колебаниями в зависимости от месторождений поступающего боксита. Например, содержание шамозита в бокситах Тиммана достигает 17,2 %, а в бокситах СУБРа – 8,8 %. Химический состав КШ включает следующие компоненты в форме оксидов, мас.%:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 43,3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13,8;  $\text{CaO}$  – 12,4;  $\text{SiO}_2$  – 8,5;  $\text{TiO}_2$  – 3,9;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3,3;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 1,08;  $\text{MnO}$  – 1,0;  $\text{MgO}$  – 0,36;  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 0,10;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 0,045;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,03;  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  – 0,012;  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  – 0,005, ппп (потери при прокаливании) 7,8.

Первым этапом варианта комплексной переработки является гидроциклонная и трехстадийная ММС с выделением до 25 % глиноzemисто-известкового концентрата (32 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 27 %  $\text{CaO}$ ), более 35 % железорудного ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 55\%$ ) и до 10 % редкоземельного с обогащением по  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  до 350 г/т (табл. 1). Для получения железоокисных пигментов промпродукт предварительной магнитной сепарации шлама, имеющий коричневый цвет (оксида железа 45–48 %), подвергается гидролитическому осаждению оксигидроксидов железа различной цветовой гаммы (в зависимости от pH и расхода воздуха). Готовый пигмент получается после фильтрации, промывки и сушки при температуре 300–320 °С. В опытно-заводском масштабе продукт прошел успешные испытания в качестве железоокисного наполнителя в синтетических полимерных материалах, резинотехнических изделиях и специальных сортах текстурированной бумаги. При этом цветовая гамма пигментов может быть от черной до светло-желтой.

**Таблица 1. Химический состав промпродуктов обогащения КШ**

Технологическая операция и промпродукты	Содержание компонентов, мас.%						Выход, %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Sc, г/т	
I. Классификация							
Фракция + 0,10, мм	16,55	25,00	22,80	6,05	1,80	43,0	15,0
Фракция – 0,10, мм	42,90	13,40	13,20	9,00	3,70	110,0	85,0
II. Высокоинтенсивная MMC-I							
Магнитный продукт-I	53,50	9,50	10,60	4,05	0,75	210,0	21,0
Немагнитный продукт-I	39,40	15,40	14,10	10,60	4,70	77,0	64,0
III. Среднеинтенсивная MMC-II							
Магнитный продукт-II	30,50	11,00	13,30	6,90	0,80	160,0	5,0
Немагнитный продукт-II (Al-содержащий концентрат)	10,00	32,00	27,70	5,40	2,30	35,0	10,0
III. Низкоинтенсивная MMC-III							
Магнитный продукт-III (РЗЭ-концентрат)	60,00	6,50	7,00	3,00	0,60	345,0	7,0
Немагнитный продукт-III (Fe-содержащий концентрат)	46,00	10,50	12,60	5,00	0,80	145,0	19,0
Исх. КШ байеровский	39,00	15,20	14,80	8,50	3,40	100,0	100,0

В настоящее время актуально стоит проблема водоподготовки и очистки воды, особенно промстоков металлургических, химических и обогатительных предприятий, использующих в основном во вспомогательных производствах активные химические вещества – кислоты и щелочи. На станциях нейтрализации и осветления предприятий, как правило, необходимо обрабатывать большие объемы сточных вод. Для глиноземных предприятий это, как правило, сильно защелоченные промывные и оборотные стоки самого завода и подшламовые отвальные воды. В этих целях применяются специальные реагенты – коагулянты. Известные коагулянты на основе сульфатов алюминия и железа, которые применяются для осветления воды, непригодны для промстоков с повышенным содержанием щелочи, поскольку не достигается требуемого нейтрализующего эффекта. Используемая в ряде случаев для нейтрализации техническая серная кислота вызывает обильное образование взвесей и коллоидных систем.

Разработанный способ получения алюможелезного коагулянта (алюможелезистого сульфато-гидрата) позволяет решать эти проблемы в комплексе. Дополнительным преимуществом коагулянта является то, что он производится как побочный продукт технологии переработки КШ, что, во-первых, существенно снижает себестоимость производства, а во-вторых, позволяет применять его непосредственно по месту получения.

Получение коагулянта осуществляется осаждением из раствора вскрытия красного шлама при повышении содержания серной кислоты до 25–50 %. Неорганический коагулянт представляет собой осадок, содержащий смесь кристаллогидратов и кислых сульфатов, содержащих (мас.%) 2–10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2–10  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 40–60 общей серной кислоты, в том числе 20–40 свободной. Коагулянт был испытан на станции нейтрализации щелочных стоков ОАО «БАЗ», где применяется техническая серная кислота. Для очистки щелочных сточных вод коагулянт вводился в количестве 0,07–2,5 г/л с последующим отстаиванием. Результаты (табл. 2) анализа осветленной воды показали более высокую эффективность очистки, что позволило в два раза повысить производительность очистных сооружений. Сумма взвеси веществ снизилась на целый порядок с применением предложенного коагулянта по сравнению с существующей технологией. Для достижения одинакового нейтрализующего эффекта коагулянта потребовалось в 3–5 раз меньше, чем эквивалентное ему количество кислоты.

**Таблица 2. Результаты применения алюможелезных коагулянтов**

Наименование	Щелочность, мг/л	pH	Взвеси веществ, мг/л
Исходные промстоки	93	8,6	242
После нейтрализации серной кислотой	71	7,7	218
После применения коагулянта	62	7,6	32
Исходные промстоки (аварийный сброс)	620	11,7	314
После нейтрализации серной кислотой	80	8,3	273
После применения коагулянта	78	7,7	29

Сульфатные коагулянты могут быть использованы для обработки не только промышленных стоков, но и природных вод. В соответствии с ГОСТ 2874-82 основные показатели, контролируемые в природной питьевой воде по содержанию алюминия, железа, сульфатов, цветности, градиента pH, приведены в табл. 3.

**Таблица 3. Результаты осветления природных вод алюможелезистыми коагулянтами**

Наименование пробы	Содержание компонентов, мг/л			pH	Цветность, град.
	Al	Fe	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
Показатели питьевой воды по ГОСТ 2874-82	0,50	<0,30	500	6,0-9,0	<20
После осветления сульфатом алюминия (дозировка 100 мг/л)	0,60	0,00	100	5,5	5,0
После осветления коагулянтом (дозировка соответствует 100 мг/л Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	0,44	0,15	100	5,5	10,0
После осветления коагулянтом (дозировка соответствует 80 мг/л Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	0,22	0,14	100	5,8	3,0

В настоящее время на одном глиноземном заводе для нейтрализации щелочных стоков (включая аварийные выбросы) расходуется 755 тонн 75 %-й серной кислоты в год, что соответствует возможности потребления 12 %-го коагулянта в объеме 1 270 тонн в год. Производство такого количества коагулянта может быть обеспечено на небольшом участке при масштабе переработки 15–30 тыс. тонн в год шламов.

### Обесцелачивание красного шлама

В связи со снижением запасов и отсутствием в РФ и ряде других стран качественных бокситов, а также при использовании некондиционного или высококремнистого сырья все более актуальной задачей становится сокращение потерь глинозема с выбрасываемыми в отвалы КШ. Сложный состав сырья, в том числе техногенных отходов, недостаточность технических проработок и теоретических положений на процессы производства обусловили проведение исследований, определяющих доизвлечение глинозема из отходов и низкосортного сырья. Наиболее перспективный способ, не требую-

щий специфических химико-технологических мероприятий для снижения остаточного глинозема, предполагает использование небольшого катализирующего количества добавки извести при обработке КШ. Для извлечения оксида алюминия из трудновскрываемых форм глиноземсодержащих минералов боксита присутствие извести является важным условием. Изначальное введение 5–10 %-й извести от массы бокситов обеспечивает содержание CaO в шламе более 10 %. Однако избыток извести приводит к потерям глинозема и щелочи в виде гидроалюмосиликатов и гидрогранатов переменного состава. В то же время повышение температуры ( $>>240^{\circ}\text{C}$ ) обработки и концентрации каустической щелочи ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ky}}$ ) в алюминатном растворе приближает извлечение глинозема к теоретическому выходу и увеличивает степень насыщения гидрогранатов кремнеземом. При температурах ниже  $150^{\circ}\text{C}$  извлечение глинозема не превышает 67 %, при этом в течение первого часа в раствор переходит кремний с концентрацией 6,4 г/л  $\text{SiO}_2$ . При выдержке  $>6$  часов за счет образования гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) содержание кремния снижается до  $\sim 1,2$  г/л. Повышение температуры до  $250$ – $280^{\circ}\text{C}$  позволяет быстро пройти этот максимум растворимости кремнезема и снизить до уровня  $\sim 1,2$ – $1,3$  г/л  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, в условиях повышенных концентраций щелочи образование нерастворимых Ca-Al-содержащих соединений происходит в меньшей степени вследствие их гидролиза как продуктов реакции. Недостаток извести приводит к образованию ГАСН, а избыток оксида кальция к образованию, наряду с силикатом кальция, еще и алюмината кальция, устойчивого при более низкой температуре, то есть частичной потере глинозема. В результате исследований были отработаны технологические параметры автоклавной обработки КШ с извлечением более 70 % глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 90 % щелочи  $\text{Na}_2\text{O}$ , из которых определяющими являются не только концентрация щелочного раствора и количество извести, но и температура и продолжительность автоклавного выщелачивания (рис. 4). Оптимальным для обработки в растворе 40–50 % NaOH при соотношении Ж/Т = 1/1 и температуре  $240$ – $280^{\circ}\text{C}$  является количество вводимого CaO к  $\text{SiO}_2$  в составе КШ при соотношении, равном 1,3/1,0. Выдержка пульпы в течение 3 ч при температуре  $250^{\circ}\text{C}$  приводит к извлечению глинозема более 70 %, а при  $280^{\circ}\text{C}$  – 80 %. Для шламов других заводов (КНР, ПАЗ Казахстан) с большим содержанием глинозема (до 24 %) извлечение превышало 90 %.

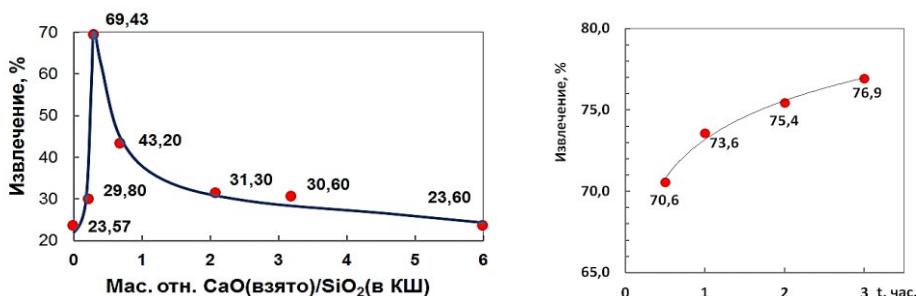


Рис. 4. Извлечение глинозема (%) из КШ при варьировании параметров

Разработанная последовательность, исключающая высокотемпературные процессы спекания и обжига высококремнистых бокситов, обеспечит низкое энергопотребление и благодаря высокому извлечению алюминия позволит повысить степень использования сырья и снизить общий объем отвальных шламов. Осуществление повторной автоклавной обработки с выделением щелочей приводит к повышению содержания общего железа в отработанном красном шламе. Таким образом, очевидной становится необходимость использования железосодержащего обесщелоченного шлама в качестве сырья для черной металлургии.

### Получение магнетитового продукта для черной металлургии

Массовая доля общего железа в магнетитовых концентрататах в настоящее время, как за рубежом, так и в России, находится примерно на одном уровне 60,0–67,5 %, их доводка производится за счет включения в технологию гравитационных методов, флотации, магнитных методов. Для удовлетворения спроса металлургии на качественное сырье при обогащении бедных магнетитовых руд технологии включают на первом этапе дешевый процесс магнитной сепарации для извлечения магнетита, а затем процесс обратной флотации для доведения массовой доли железа до 70 %. Однако высокая дисперсность красных шламов зачастую исключает возможность применения гравитационных методов обогащения. Кроме того, прямое использование железосодержащих красных шламов в качестве сырья для выплавки чугуна способствует потерям (выходу) алюминия и натрия в виде вторичных отходов – шлаков, существенно ухудшая технологические параметры выплавки чугуна и качество металла.

Поэтому более перспективным должно быть в первую очередь извлечение алюминия и натрия с возвращением их в основное глиноземное производство. На следующем этапе обесщелоченный красный шлам с большей эффективностью будет подвергаться обогащению для отделения обладающих магнитными свойствами оксидов железа от немагнитных кальций- и кремнийсодержащих минералов.

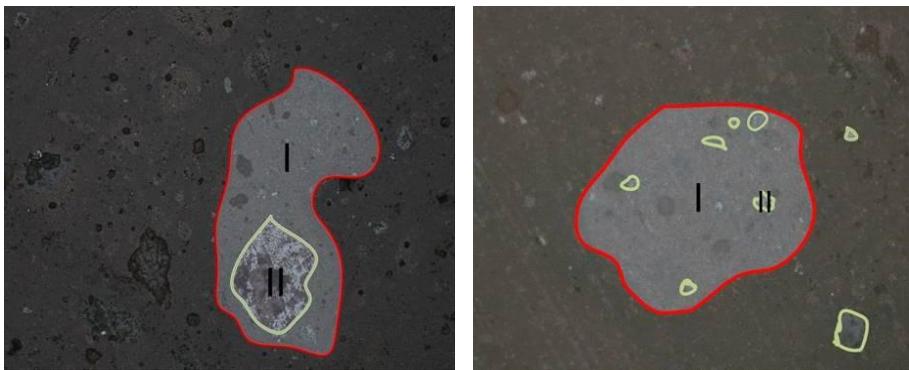


Рис. 5. Фотографии КШ в отраженном свете: полированный шлиф, флоккулы коллоидных частиц (I) с захваченными зернами оксидов и гидроксидов железа (II)

В зависимости от исходных бокситов красные шламы как по химическому составу, так и по минералогическому могут существенно отличаться друг от друга. Практически полное отсутствие, например, в текущих шламах Уральских алюминиевых заводов железосодержащих минералов (магнетит, маггемит, гетит), обладающих высокой магнитной восприимчивостью, делает малоэффективной магнитную сепарацию. Низкий выход железа в магнитной фракции коррелируется тесным прорастанием магнетита и маггемита с гематитом с образованием глобул (рис. 5), а также изоморфным вхождением алюминия в кристаллическую решетку магнитных фаз. Минералогические исследования показали концентрирование гематита в тонких фракциях с содержанием железа более 60 %. В крупных частицах содержание общего железа достигает более 18 % в составе шамозита. Такое распределение железа по минералам отрицательно влияет на последующее обогащение и снижает качество железосодержащего концентрата. Известно, что после размоля бокситов (СУБР) по существующей технологии Байера магнетит и намолотое железо проходят

по технологической цепочке и выводятся с КШ. Таким образом, еще до выщелачивания глинозема в автоклавах магнетит может быть предварительно извлечен методом ММС.

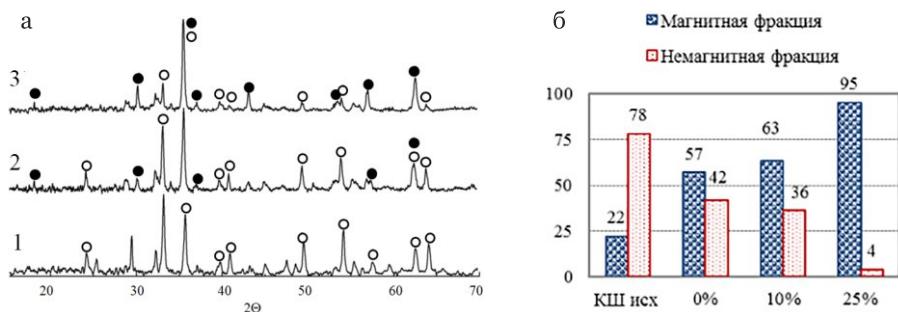


Рис. 6. а – рентгенограммы КШ (1) и МКШ в присутствии  $\text{FeSO}_4$  10 % (2) и 25 % (3); Fe-содержащие фазы: ○ – гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ● – магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; б – выход фракций МКШ

Для более полного извлечения глинозема из шлама или боксита и получения низкощелочного и богатого по железу шлама, обладающего сильными магнитными свойствами, были выполнены исследования по выщелачиванию при одновременном введении магнетизирующих реагентов. Условия гидротермальной обработки практически отвечают технологическим параметрам выщелачивания бокситов методом Байера, что позволяет отработать в последующем технологию в заводских аппаратах и укрупненных масштабах. Результаты исследований показали, что увеличение количества магнетизирующего реагента, в частности сульфата железа (II), не ухудшает выход глинозема и способствует формированию магнетита в составе магнетизированного КШ (МКШ). Анализ рентгенограмм (рис. 6а) МКШ, выделенных при варьировании температуры и количества реагента, свидетельствует об образовании преимущественно фазы маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 230 °C и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при 250 °C. Из полученных образцов низкощелочных МКШ после гидротермальной обработки под воздействием постоянного магнитного поля выделены сильномагнитные фракции. Выход железосодержащего магнетитового концентрата с увеличением количества добавки соли Fe (II) существенно повысился (рис. 6б). Во фракциях, обогащенных железом, черные крупные частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обнаруживаются визуально. Немагнитная фракция окрашена в красно-коричневый цвет, что показывает большое оста-

точное содержание и пигментирующую способность оксидов железа. Магнитометрические исследования показали существенное изменение магнитных свойств продуктов по сравнению с исходным КШ. Намагниченность насыщения увеличилась более чем в пять раз для шлама МКШ до 17,16 эме/г с начального значения 2,90 эме/г, а для магнитной фракции достигла 29,75 эме/г. Остаточная намагниченность возрастает в том же порядке и составила, эме/г: 0,34; 2,54 и 4,51 соответственно. Коэрцитивная сила, напряженность магнитного поля, в котором ферромагнитный образец, первоначально намагниченный до насыщения, размагничивается, для всех материалов осталась постоянной. По величине коэрцитивной силы ( $H = 20$  Э) все исследуемые шламы являются мягкими магнитными материалами, что свидетельствует об их достаточно легком перемагничивании при наложении внешнего магнитного поля малой величины. По содержанию магнетита (30–35 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) магнитная фракция, выделенная из магнетизированного шлама, полностью соответствует магнетитовому концентрату, полученному методом низкоградиентной мокрой магнитной сепарации с выходом этого концентрата не более 6 %.

Существенным фактором является создание восстановительной атмосферы в процессе автоклавного выщелачивания. Так, введение металлов (Ca, Al, Mg) для синтеза водорода в щелочной среде или использование активированного порошкового железа при обработке как шламов, так и бокситов привело к хорошим результатам по извлечению алюминия, а также образованию магнетита в составе отработанного шлама. Образовавшийся в присутствии восстановителя магнетит обладает хорошей кристалличностью и визуально идентифицируется на СЭМ-изображениях в виде хорошо ограниченных призм и кубов (рис. 7).

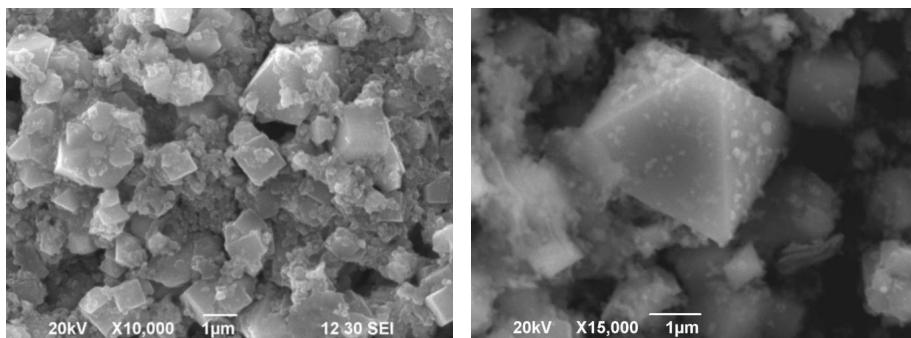


Рис. 7. СЭМ-изображения магнетизированного обесщелоченного КШ, содержащего магнетит

При изучении превращения чистого гематита в магнетит в условиях гидротермальной обработки при 200 °С в щелочной среде было установлено, что для полного фазового перехода необходима выдержка около 9 часов. Технологические параметры процесса Байера не предусматривают такую продолжительность, кроме того, необходимо рационально оценивать и энергоэффективность разрабатываемых решений. Во всех случаях, предусмотренных нашими исследованиями, извлечение алюминия из КШ, а также из исходных бокситов остается на высоком уровне, а остаточное содержание щелочей в обработанном магнетизированном шламе значительно снижается по сравнению с текущими сбросами. Количество кальцийсодержащих немагнитных фаз, присутствующее в магнитных продуктах, будет оптимизировано при отработке процессов в укрупненных масштабах или скорректировано в зависимости от требуемого состава шлака после выплавки металлического продукта на основе железа. Содержание кальция, по-видимому, может быть уменьшено за счет изменения соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  для проведения гидротермальной обработки красного шлама в присутствии реагентов-восстановителей. В целом предварительная трансформация окисленных железосодержащих фаз в магнетит при проведении процесса выщелачивания глинозема из КШ открывает более широкие перспективы для получения магнитных материалов из отходов производства. Магнетитовый концентрат, выделенный из железосодержащих шламообразующих компонентов, может стать основой для синтеза магнитных порошков, пигментов, катализаторов, но в большей степени будет востребован как сырье для черной металлургии.

Многие теоретические вопросы пирометаллургической переработки всего объема КШ до сих пор недостаточно изучены, а реализуемые технологические решения далеки от совершенства. В частности, доменная плавка красного шлама сегодня является уникальным процессом, поскольку в ней используется неподготовленная шихта, содержащая значительное количество сырого известняка. И в результате – достаточно низкие технико-экономические показатели с высоким расходом восстановителя и малой производительностью. Повышенный расход кокса, с которым вносится до 60 % кремнезема, в свою очередь затрудняет получение малокремнеземистых шлаков. Пирометаллургический передел, разрабатываемый металлургами ИМЕТ УрО РАН, предусматривает использование КШ как железосодержащую добавку в сочетании со шлакообразующими компонентами, корректирующими свойства конечных шлаков по физическим и химическим свойствам. Восстановительный обжиг шихты, содержа-

щей низкощелочной красный шлам, углеродистый восстановитель и карбонат кальция, предполагает использование дешевого газового обжига в циклонных печах с получением одновременно железосодержащего концентрата и портландцементного клинкера. На основе сырьевой смеси, содержащей достаточно большое количество  $\text{CaCO}_3$  – около 10 %, разработаны режимы восстановительного обжига для выделения металлического железа – чугуна. Отделенный кремнийсодержащий шлак является силикатным концентратором и будет перспективен для прямого получения минераловатных плит, газосиликата и портландцемента.

### **Заключение**

Гидрохимические процессы при переработке красного шлама направлены преимущественно на извлечение из него ценных металлов, при этом пирометаллургическое воздействие сводится к получению чугуна и силикатных материалов для строительной индустрии. Недостаток первого подхода – малое количество извлекаемых компонентов без решения проблемы утилизации всей массы красного шлама. Для пирометаллургии характерна переработка общего объема красного шлама с потерей ценных металлов, например, редких. Таким образом, повышение комплексности использования природного минерального сырья является одним из основных требований, предъявляемых к современным разрабатываемым техническим решениям в металлургии. В этом плане необходимо создание как новых безотходных технологий переработки исходного природного сырья, которое является невозобновляемым ресурсом, так и вовлечение в утилизацию накопленных и текущих техногенных отходов для снижения риска экологических последствий и интенсификации промышленной деятельности человечества.

## **ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА С УТИЛИЗАЦИЕЙ ПЕЧНЫХ ГАЗОВ**

Пасечник Л. А., Скачков В. М., Пягай И. Н., Яценко С.П.

Проблемы производства редких металлов связаны с их низким содержанием в исходном минеральном сырье, а также с трудоемкостью известных технологических решений. Эти проблемы приводят к небольшим объемам потребления и достаточно высокой стоимости материалов, содержащих редкие и редкоземельные металлы (РМ и РЗМ). По темпам потребления РМ и РЗМ обгоняют все другие промышленные металлы, а в некоторых быстроразвивающихся областях (электроника, металлургия, солнечная и атомная энергетика) спрос на них увеличивается ежегодно на 8–10 %. При этом Россия не входит даже в десятку лидеров по практическому потреблению РМ и РЗМ. В настоящее время мировым центром их добычи и применения является Китай. На долю предприятий этого региона приходится более половины мирового производства индивидуальных соединений РЗМ и изделий, их содержащих.

Не являясь редкими по суммарному содержанию в земной коре, РМ и РЗМ достаточно широко распространены. Всего в земной коре насчитывается около 250 минералов, в состав которых входят редкоземельные элементы (РЗЭ), из них промышленное значение имеют не более 50. В богатых минералах РЗЭ сопутствуют друг другу, при этом схожесть химических свойств затрудняет разделение. Некоторые РМ накапливаются в побочных продуктах переработки более распространенной руды. Например, из алюминатных растворов выщелачивания бокситов разработана технология извлечения галлия. Действовавшее в Свердловской области ОАО «Галлий» было закрыто, а на ЗАО «БазэлЦемент-Пикалево» в Ленинградской области производство периодически останавливается в связи с низкими объемами внутреннего потребления галлия. После извлечения алюминия из бокситового сырья другие компоненты остаются в отходах – красных шламах (КШ). Из наиболее ценных в состав КШ входят (мас.%):  $MnO - 1,0$ ;  $MgO - 0,36$ ;  $V_2O_5 - 0,10$ ;  $ZrO_2 - 0,064$ ;  $Y_2O_3 - 0,045$ ;  $Cr_2O_3 - 0,03$ ;  $Sc_2O_3 - 0,012$ ;  $Ga_2O_3 - 0,005$ . Многокомпонентность этого ресурса отражает возможность его рентабельной

переработки без дополнительных затрат на геологоразведку, транспортировку, измельчение и другие сопутствующие работы. Учитывая большие масштабы глиноземного производства, в шламохранилища на одном заводе с 1–1,5 млн тонн КШ ежегодно поступает более 150 тонн оксида скандия, более 1 000 тонн оксида циркония и в десятки раз больше оксида титана. Несмотря на многочисленные исследования, в настоящее время не реализовано ни одно производство по переработке этих отходов, в том числе с извлечением редких металлов.

В Институте химии твердого тела УрО РАН ведется разработка относительно малозатратных блочных технологий, позволяющих уже с первых этапов внедрения получить высоколиквидные продукты и вернуть затраченные средства в сжатые сроки. Это в последующем позволит расширить производственные мощности и даст толчок в направлении полного использования техногенного сырья для создания безотходных процессов. В частности, предлагаются предварительное разделение КШ на глиноземистый, железооксидный и редкоземельный концентраты. Содержание скандия в последнем повышается в 3–3,5 раза по сравнению с исходным шламом. Последующая переработка будет осуществляться каждого концентрата по отдельности в зависимости от требований к составу конечных продуктов.

### **Технология извлечения скандия**

Гидрохимические технологии приводят к практически полному растворению всего состава КШ с получением многокомпонентных кислотных растворов. Не прибегая к вскрытию кислотами, разработано извлечение скандия в карбонатно-гидрокарбонатные растворы, образующиеся при пропускании содержащих большое количество  $\text{CO}_2$  отходящих газов печей спекания бокситов с содой. Углекислый газ при поглощении раствором нейтрализует каустическую щелочь шламовой пульпы ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ky}}$ ,  $\text{NaOH}$ ) с образованием карбоната и гидрокарбоната натрия. Карбонизация обработки КШ позволяет закомплексовать в растворимые соединения не только скандий, но и цирконий, и титан, одновременно обедняя шлам по натрию. Кроме того, осуществляется очистка газовых выбросов основного глиноземного производства (рис. 1), благодаря которой поглощаются углекислый и сернистый газы,  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ , а также улавливается до 99 % взвешенных веществ. Такое экологическое решение в направлении «зеленой химии» позволяет в технологическом плане поддерживать необходимые реагентный и температурный режимы.



Рис. 1. ОАО «Богословский алюминиевый завод» (г. Краснотурьинск)

При переработке бокситов скандий способен растворяться в сильнощелочных растворах, осаждаясь затем при разбавлении и охлаждении автоклавной пульпы на поверхности твердых частиц шлама. Таким образом, наиболее доступная часть скандия может быть переведена в карбонатно-гидрокарбонатный раствор. Повышение растворимости свежеосажденного  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  с увеличением содержания комплексующих анионов в виде зависимости от соотношения  $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}$  в растворах показана на рис. 2а. Снижение концентрации  $\text{HCO}_3^-$ -ионов резко снижает растворимость скандия. В карбонатных растворах происходит образование комплексных ионов  $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n]^{2(n-3)-}$ ,  $\text{Na}_4[(\text{Zr}, \text{Ti})(\text{CO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , гидратированных титанатов  $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В металлургии титана, циркония, скандия, а также урана и тория, благодаря высокой комплексообразующей способности, карбонатные системы используются для реэкстракции.

На опытном участке реализована установка для проведения газовой карбонизации пульпы КШ (рис. 2б). После выдержки в карбонизаторе шламовой пульпы при определенных условиях в карбонатно-гидрокарбонатном растворе достигается извлечение 15–25 % Sc, 70–80 % Zr, 10–40 % Ti. Использование одного и того же карбонатно-гидрокарбонатного раствора для обработки новых порций шлама приводит к получению более концентрированных растворов – до 30–50 г/м<sup>3</sup>  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Это содержание в 10–100 раз больше концентрации скандия в растворах подземного выщелачивания урана – первого промышленно значимого сырья скандия. Пропускание в подшламовую воду печных газов, содержащих до 20 %  $\text{CO}_2$  при температуре 30–40 °C, позволяет иметь коэффициент поглощения  $\text{CO}_2$  20–40 %.

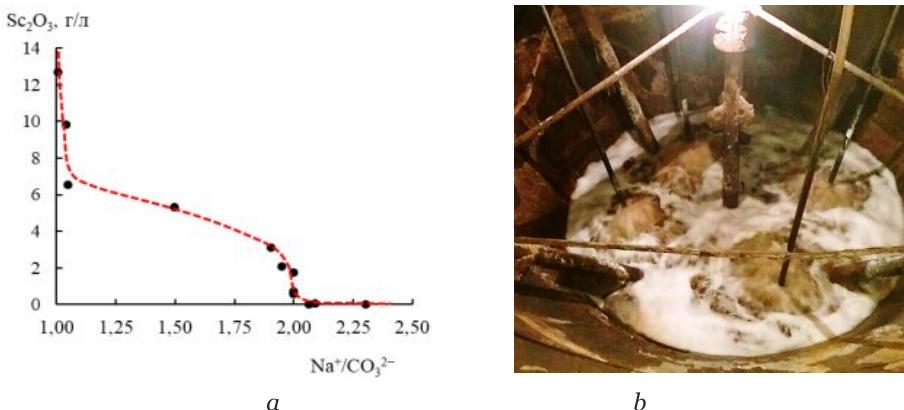


Рис. 2 а – растворимость скандия в зависимости от отношения  $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}$  в растворах и б – проведение газации шламовой пульпы в карбонизаторе на опытном участке

Для разложения карбонатных растворимых комплексов и получения концентратов разработаны условия ступенчатого гидролиза (рис. 3). При первом низкотемпературном гидролизе удаляется основная часть гидроксидов Ti, Zr с примесями соединений Fe, Si, Ca и др. Очищенный скандийсодержащий раствор подвергается второму жесткому гидролизу при кипячении, в результате которого карбонатные комплексы скандия разрушаются с осаждением основных карбонатов скандия и оставшихся гидроксидов циркония и титана.

В результате второго гидролиза получен бедный скандиевый концентрат (БСК) с содержанием 2,0–5,0 %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на фоне соединений Na, Fe, Ti, Zr, Si, Al и др. (табл. 1). Первоначально разработанная схема предполагала на этом этапе соосаждение извлеченного из КШ скандия с оксидом цинка. Использование коллектора обусловлено относительно невысоким содержанием скандия в растворах, получаемых в условиях лабораторных испытаний. Кроме того, известна способность скандия образовывать гидратированные и полимерные формы устойчивых коллоидных растворов, что приводит к его оседанию на фильтрах. Изучение состава полученного чернового цинкскандиевого концентрата показало повышенные концентрации радионуклидов, соосажденных с оксидом цинка при полной нейтрализации карбонатного раствора. Выполненный на кафедре радиохимии ФТИ УрФУ анализ проб после выдержки в течение 1 месяца показал удельную активность, Бк/кг: 3 000 ± 500  $\text{U}^{(238-235)}$ ; < 20  $\text{Ra}^{226}$ ; 1 500 ± 100  $\text{Ra}^{228}$ ; 3 300 ± 300  $\text{Th}^{228}$  ( $\text{Ra}^{224}$ ) при сумме  $A_{\text{уд}}/A_{\text{табл}} = 0,77$ .

Это приближает полученный продукт по нормам к радиоактивным отходам, для которых сумма  $A_{\text{уд}}/A_{\text{табл}}$  устанавливается  $\geq 1$ . Учитывая повышенное соосаждение радионуклидов в БСК, было решено отказаться от использования цинкатного коллектора.

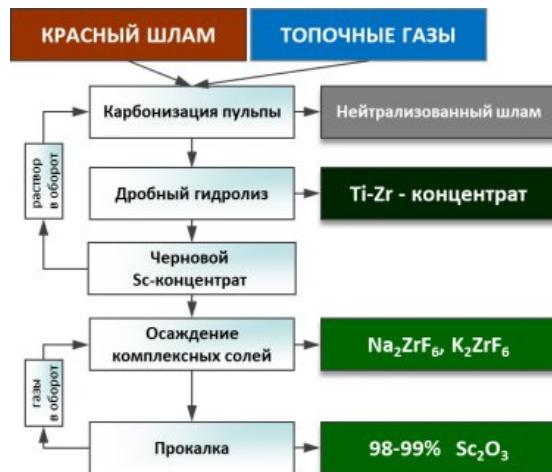


Рис. 3. Схема получения концентратов скандия, титана и циркония из КШ

Масштабирование карбонатно-гидрокарбонатного выщелачивания привело к накоплению достаточно большого количества взвешенных частиц, которые при контролируемом изменении pH могут быть удалены из раствора. В дальнейшем гидратированные фазы малорастворимых соединений титана, циркония, кальция и др. послужили коллекторами, в присутствии которых соединения скандия из карбонатного раствора также осаждаются. Для сравнения в табл. 1 и 2 приведены составы концентратов и растворов, полученных при последовательном разложении двух карбонатно-гидрокарбонатных скандийсодержащих растворов после карбонизационной обработки КШ. Вторую стадию гидролиза с результатами в табл. 1

<sup>1</sup>Отходы, содержащие радионуклиды, относятся к радиоактивным, если сумма отношений удельных (для твердых и жидкых) или объемных (для газообразных) активностей радионуклидов в них к их предельным значениям превышает 1. (Постановление Правительства РФ от 19.10.2012 № 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов»).

проводили в присутствии коллектора, который переводили в щелочнной раствор в виде цинката натрия. В табл. 2 приведены составы Ti-Zr-концентрата, полученного при подщелачивании не выше 11 единиц pH, и скандиевого концентрата, выделенного кипячением раствора. Таким образом, показан практически одинаковый примесный состав скандийсодержащих полупродуктов, но отказ от цинкатного соосаждения позволил уйти от загрязнения концентрата радиоактивными компонентами.

**Таблица 1. Составы растворов и концентратов при последовательном разложении карбонатного раствора с использованием соосаждения с оксидом цинка**

Элемент	I гидролиз		II гидролиз		Удаление соосадителя-Zn	
	Ti-конц., мас.%	Раствор, мг/л	Zn-Sc- конц., мас.%	Раствор, мг/л	Sc-конц., мас.%	Zn-раствор, мг/л
Na	0,5	>>10 000	1,6	—	—	200 г/л
Ca	2,3	н/опр.	0,82	н/опр.	0,98	—
<b>Sc</b>	<b>0,02</b>	<b>36,0</b>	<b>0,60</b>	<b>5,6</b>	<b>2,26</b>	<b>3,0</b>
Ti	12,60	30,0	0,98	0,1	2,9	0,3
Fe	20,86	5,0	1,203	0,87	2,1	0,8
Zn	0,02	340	0,1	3,5	4,21	36 /л
Zr	0,18	222,8	6,81	0,20	8,9	5,0
Th	0,0029	н/опр.	0,014	н/опр.	0,019	н/опр.
U	0,0006	н/опр.	0,007	н/опр.	0,018	н/опр.
Si	2,7	55,0	0,6	0,1	0,05	н/опр.

Бедный скандиевый концентрат (БСК) представляет собой осадок кремового цвета с влажностью 50–60 %, а высушенный при 125 °C до постоянного веса осадок – тонкодисперсный и легкопылящий порошок (рис. 4). Переработка БСК сульфатизацией приводит к образованию растворимых сульфатов и отделению кремния без образования ксерогеля, затрудняющего фильтрование. Сульфатный раствор содержит значительно более высокие концентрации скандия и других металлов (табл. 3). Селективное и количественное осаждение скандия в виде комплексной сульфатной соли скандия и аммония

$\text{NH}_4[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$  разработано с высокими коэффициентами разделения от Fe, Al, Ti и Zr (рис. 5). Комплексный сульфат скандия-аммония показал себя перспективной гравиметрической формой для скандия с большой молекулярной массой и точным соответствием химической формуле. Повторная перекристаллизация приводит к повышению чистоты продукта, основной примесью которого остается цирконий, характеризуя исходное сырье и предлагаемую технологию его переработки (табл. 3).

**Таблица 2. Составы концентратов при разложении карбонатного раствора без соосадителя**

Элемент	I гидролиз Ti-Zr конц. мас., %	II гидролиз Sc-конц. мас., %
Na	3,23	9,87
Al	5,21	1,2
Ca	3,9	1,5
<b>Sc</b>	<b>0,012</b>	<b>1,96</b>
<b>Ti</b>	<b>0,05</b>	3,72
Fe	6,14	3,6
Zn	0,01	0,031
<b>Zr</b>	<b>8,18</b>	<b>0,2</b>
Th	0,005	0,01
U	0,0007	0,017
Si	н/опр.	1,1



Рис. 4. Фото и СЭМ-изображение бедного скандиевого концентрата

**Таблица 3. Составы растворов и осадков переработки БСК**

Элемент	Na	Sc	Zr	Ti	Fe	Al	Ca	Si
Растворение БСК								
Sc – раствор, г/дм <sup>3</sup>	13,8	2,0	8,5	3,5	2,2	0,5	0,4	0,056
Остаток, мас.%	0,02	0,001	0,02	0,05	8,2	1,5	13,4	28
Первое осаждение NH <sub>4</sub> [Sc(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]								
1 осадок NH <sub>4</sub> [Sc(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], мас.%	0,1	12,7	0,09	0,1	0,12	0,01	0,02	0,02
Фильтрат, г/дм <sup>3</sup>	н/опр	0,02	7,95	2,75	1,57	0,50	0,05	0,02
Второе осаждение NH <sub>4</sub> [Sc(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]								
2 осадок NH <sub>4</sub> [Sc(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], мас.%	0,001	16,5	0,05	0,001	0,01	0,001	0,01	0,001
Фильтрат, г/дм <sup>3</sup>	н/опр	0,003	0,2	0,02	0,01	0,001	0,01	0,02

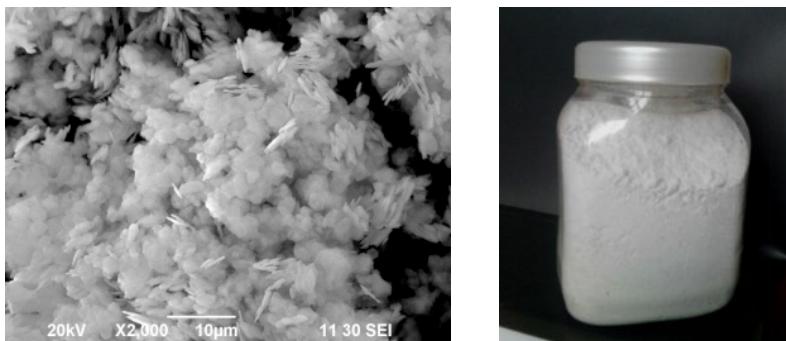


Рис. 5. СЭМ-изображение кристаллов NH<sub>4</sub>[Sc(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] и первый оксид скандия из уральских красных шламов

Перекристаллизация комплексной соли NH<sub>4</sub>[Sc(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] и прокалка до оксида позволили получить продукт, который был аттестован в независимой лаборатории на содержание примесей. В результате было подтверждено соответствие оксида скандия из КШ марке ОС-98-99 (рис. 5). Для всех стадий технологии извлечения скандия из КШ до оксида скандия разработаны технологические условия и аппаратурное оформление.

Из модельных растворов были выделены координационные соединения скандия двух составов: NH<sub>4</sub>[Sc(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Sc(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>],

для которых впервые были описаны их кристаллографические параметры, термические свойства, устойчивость и области существования полиморфных модификаций. Полученные фундаментальные результаты были использованы для выявления оптимальных технологических параметров и обоснования выполняемых процессов.

### Технология извлечения циркония

Накопление титана и циркония в исходном карбонатном растворе, а также их осаждение в отдельный концентрат показали возможность получения около 50-кратного количества этого продукта по сравнению со скандиевым концентратом (см. рис. 3). Ti-Zr-концентрат, содержащий до 40 %  $TiO_2$  и 6–10 %  $ZrO_2$ , в большей степени перспективен в качестве сырья для извлечения титана. Одним из основных компонентов БСК является цирконий с содержанием до 30 мас.% Zr. После удаления скандия из сернокислого раствора вскрытия БСК концентрация циркония варьируется в пределах 20–40 г/дм<sup>3</sup> Zr в зависимости от исходного содержания. При том что такие концентрации в несколько раз ниже промышленно значимых (80–110 г/дм<sup>3</sup> Zr), из этих растворов разработано получение циркониевых солей – фторидов или фторосульфатов ( $Zr(SO_3F)_4$ ), которые используются для очистки циркония от близкого по химическому поведению гафния.

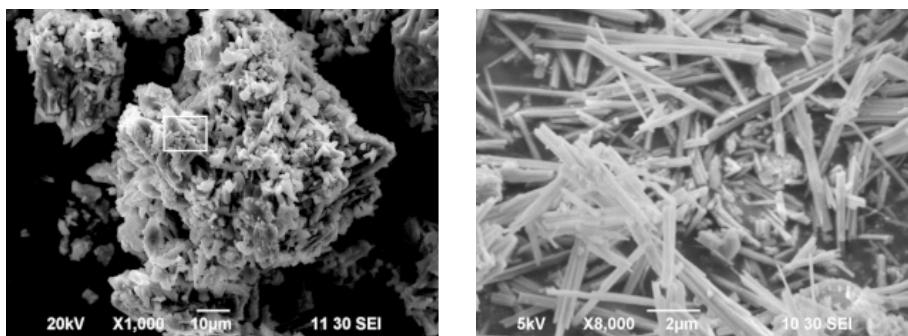


Рис. 6. СЭМ-изображения Zr-осадка и чистого  $K_2ZrF_6$

Условия осаждения фторидов циркония и концентрации реагентов и растворов описаны в патенте РФ № 2623978. В оптимальных условиях фторцирконат  $(K,Na)_2ZrF_6$  отмывается практически от всех примесных элементов, однако при значительном содержании скандия в сульфатном растворе этот циркониевый продукт (рис. 6) может содержать до 10 % фторида скандия.

Полученные фторцирконаты можно использовать для выделения чернового (первичного) металлического циркония, а также для выплавки лигатуры алюминий-цирконий, которая технологически осуществляется в среде расплавленных галогенидов металлов алюмотермическим восстановлением циркония из его соединений. В промышленности цирконий восстанавливают из его фторида или оксида, а также из фторцирконата или оксифторцирконата щелочного или щелочноземельного металла в присутствии хлорида калия, фторида натрия и фторида алюминия, температура процесса составляет 850–1150 °С.

### **Заключение**

В наших исследованиях были использованы шламы предприятий Урала ОАО «БАЗ» и «УАЗ», имеющие несколько различающийся фазовый и минералогический состав. Выявлено, что для извлечения скандия из КШ УАЗа необходимы более высокая температура обработки пульпы и более длительная выдержка. Карбонизационная обработка байеровского шлама БАЗа дает извлечение скандия около 15 % от его содержания в шламе. Отработка в условиях опытного участка и использование печных газов, содержащих CO<sub>2</sub> и другие комплексообразующие анионы, позволили повысить извлечение до 30 %. При больших объемах обработки КШ можно было бы получать тонны соединений редких металлов в год. Технология, разработанная и описанная в совместных с промышленниками НИОКР отчетах, послужила прототипом получения скандиевого концентратата на опытном участке ОАО «УАЗ», которая также предусматривает карбонизационное комплексование. Попутное извлечение циркония и титана позволит расширить номенклатуру ценных целевых продуктов, получаемых из красных шламов.

Одним из главных преимуществ внедрения карбонизационной технологии является утилизация парниковых газов, которая будет направлена и на увеличение доли продукции с низким углеродным следом. Россия в рамках Парижского соглашения по климату и реформы Европейской системы торговли квотами (EU-ETS) в 2018 г. взяла на себя обязательства к 2030 г. сократить объемы выбросов парниковых газов на 25–30 % по сравнению с выбросами 1990 г. Технология позволит сократить объем закупаемых квот на выбросы в атмосферу, которые на каждом заводе-миллионнике превышают 600 тыс. тонн углекислого газа от печей кальцинации глинозема и прокаливания извести. При использовании низкокачественных бокситов парогазовые выбросы газов из печей спекания могут дости-

гать 5 млн тонн/год с содержанием 17 % Co<sub>2</sub>, это добавляет еще не менее 700 тыс. тонн углекислого газа. При реализации технологии утилизация отходящих газов открывает перспективу полной декарбонизации глиноземного производства.

Еще одним положительным эффектом карбонизации в технологии является нейтрализация высокощелочной ( $\text{pH} > 10$ ) жидкой фазы шлама с образованием гидрокарбонатной с  $\text{pH} < 8,5$ , обладающей значительно меньшим поражающим действием. В области охраны окружающей среды такое решение позволит снизить токсичность действующих шламовых полей и расходы на строительство очистных сооружений для обезвреживания фильтрационных вод шламохранилища.

Сегодня основные экологические мероприятия в металлургии алюминия недостаточно снижают уровень негативного воздействия глиноземного производства, связанный с вовлечением в переработку отходов производства и рекультивацию шламоотвалов. В общей сумме расходов загрязнение окружающей среды наибольшая часть – 67 % приходится на платежи за размещение отходов, и 30 % составляют платежи за выбросы в атмосферный воздух. Доля экологических штрафов составила всего 0,5 %, что свидетельствует о потенциальной опасности возникновения экологических инцидентов в отрасли и достаточно невысоких платежах за их последствия. При этом существующие промышленные гиганты продолжают отрабатывать устаревшие технологии и оборудование для извлечения одного компонента руды, не внедряя процессы комплексного использования сырья и производя огромное количество отходов. К огромному сожалению, сегодня от лабораторных испытаний до реального производства продолжает существовать огромная информационная и экономическая пропасть, что не позволяет привлекать научные знания и внедрять новые технологии. Отсутствие инструментов маркетинга научных знаний и инициатив в области утилизации отходов также не способствует внедрению новых решений. При этом, несомненно, инициатива должна исходить от бизнеса, производящего эти отходы и имеющего производственные мощности для отработки и внедрения. Вовлечение в хозяйственный оборот техногенных отходов и месторождений позволит расширить минерально-сырьевую базу России, в том числе и стратегически важных редких и редкоземельных металлов, а также снизить экологическую нагрузку на промышленные регионы.

## **НОВЫЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ УРАЛА**

Пасечник Л. А., Медянкина И. С., Скачков В. М., Яценко С. П.

Урал является наиболее развитым металлургическим и горнодобывающим регионом Российской Федерации, располагающим крупнейшими по запасам черных и цветных металлов рудниками, а также металлургическими производствами. За более чем 300-летний период отработки недр Урала вовлечено в разработку более 50 месторождений, большинство из которых в настоящее время уже отработаны или законсервированы. Объемы вскрышных пород, хвостов обогащения, металлургических шламов и шлаков стали сопоставимы с природными месторождениями. Сегодня только на территории Свердловской области насчитывается 53 шламонакопителя, 35 отвалов вскрышных пород, 62 породных отвала, в том числе некондиционных руд, 20 отвалов металлургических шлаков, 14 золоотвалов. В Свердловской области добывается свыше 20 % сырой железной руды от общего объема РФ. Гусевогорское и Качканарское месторождения титаномагнетитов, обладая геологическими запасами более 12 млрд тонн, являются одними из главных источников железной руды с промышленно значимой массовой долей железа всего 13–16 %. Общий объем ежегодной переработки руды на крупнейшем в Европе Качканарском ГОКе (рис. 1) составляет 35–45 млн тонн.

На обогатительной фабрике ГОКа руду обогащают с получением высокожелезистого ( $Fe_{общ}$  55–65 % с выходом 70 %) титаномагнетитового концентрата. Снижение содержания диоксида титана до 4 % в концентрате является обязательным условием для использования его в доменной плавке. Титаномагнетитовый концентрат используется как один из компонентов при получении агломерата и окатышей, из которых на Нижнетагильском металлургическом комбинате и Чусовском металлургическом заводе производят ванадиевую продукцию и железо. Кроме того, извлекаемый титаномагнетитовый концентрат с содержанием 0,73 %  $P_2O_5$  при извлечении в концентрат 75 % является главным сырьем ванадия в РФ.

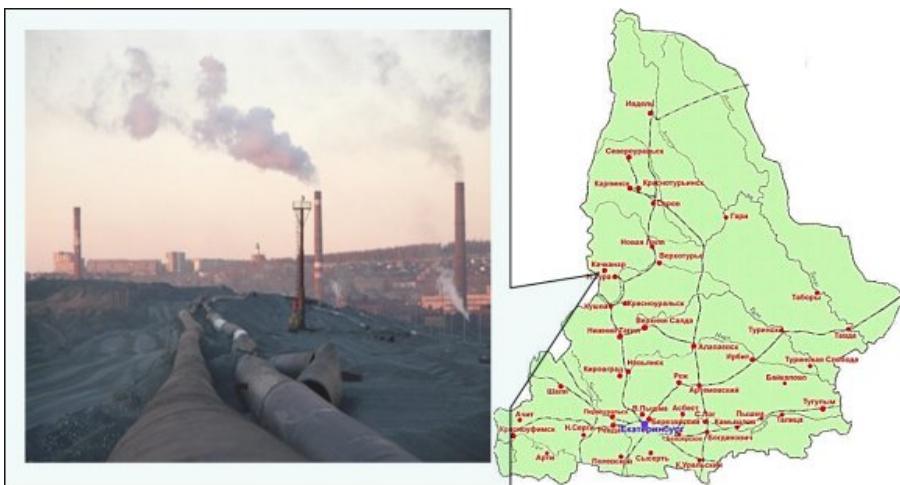


Рис. 1. ГОК «Ванадий» (г. Качканар, Свердловская область)

Сдерживающий фактор более полного использования в традиционной металлургии титаномагнетитовой руды – наличие в концентрах диоксида титана, который сегодня в основном остается в отходах. Тесное прорастание зерен ильменита и магнетита, а также наличие твердых растворов магнетита с высоким содержанием (до 37 %) ильменитовой компоненты ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeTiO}_3$ ), называемой титаномагнетитом, характеризуют руды уральских месторождений. Это определяет трудную степень обогатимости и образование огромного количества отходов – хвостов мокрой магнитной сепарации (ХММС), которые составляют основную долю, около 80 % добываемой руды. Количество накопленных в хвостохранилищах Качканарского ГОКа хвостов превышает 900 млн тонн. Крупнотоннажная переработка титаномагнетитов повлекла за собой, помимо чисто технологических задач, массу проблем, связанных с экологией, загрязнением окружающей среды, отторжением земель для складирования хвостов обогащения, созданием накопителей для хранения ванадиевых шламов и др. Территория предприятия за многие годы его отходообразующей деятельности превратилась в глобальную зону экологического бедствия. Размещением отвалов вскрышной породы, трубопроводов, хвостохранилищ и шламоотстойников, горными работами на трех карьерах выработки руды нарушенено более 3,35 тыс. га земного фонда, в том числе и сельскохозяйственного назначения (рис.2).



Рис. 2. Космоснимок территории Качканарского ГОКа (Google Планета Земля)

Растворимые компоненты твердых отходов предприятий при неправильной утилизации с талыми и дождевыми водами попадают в водоемы, реки, озера, подземные воды. Преднамеренные выбросы сливов, промывных вод, неэффективная работа очистных сооружений и аварийные утечки наносят не меньший вред окружающей среде. Увеличение мощностей предприятий повышает нагрузку на хранилища и требует организации новых площадей, представляя угрозу близлежащим населенным пунктам. Но, с другой стороны, эти отходы содержат нужные, зачастую легкодоступные компоненты для смежных производств. Имеются робкие попытки использовать небольшое количество хвостов для изготовления стройматериалов, а также для отсыпки дорог при строительстве. Однако большая часть разрабатываемых технологий из-за отсутствия комплексности и необходимой глубины проработки не находит коммерческого применения, и задача поиска наиболее выгодного решения для использования отходов metallurgicalих производств остается актуальной, тем более что с каждым годом объемы шламовых отходов

непрерывно увеличиваются и становятся сопоставимыми с запасами природных месторождений.

Главным минеральным компонентом силикатных хвостов Качканарского ГОКа является диопсид – минерал группы силикатов  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ . Химический анализ показывает следующий состав, мас.%: 45,02  $\text{SiO}_2$ ; 0,67  $\text{TiO}_2$ ; 8,60  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4,35  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3,95  $\text{FeO}$ ; 0,14  $\text{MnO}$ ; 13,85  $\text{MgO}$ ; 20,28  $\text{CaO}$ ; 0,90  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,10  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0,12  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др. Практически постоянными элементами-примесями всех титаномагнетитовых руд являются редкие элементы: скандий, галлий, германий и др., а также благородные металлы. Скандий присутствует в титаномагнетите в количестве 10–120 г/т, в ильменитах – 40–100 г/т, а в пироксенитах Гусевогорского месторождения до 140–240 г/т; эти содержания в ильменитах и пироксенитах расцениваются как промышленные. В значительных количествах в титаномагнетитах присутствует галлий – от 20 до 45 г/т; отмечается присутствие палладия и платины от 0,1 до 0,3 г/т, родия – от 0,01 до 0,15 г/т, иридия – до 0,01 г/т, золота – до 0,3 г/т. Визуально ХММС представляют собой тонкодисперсный песок темно-серого цвета, состоящий из неокатанных частичек кварца (около 60 %), слоистых алюмосиликатов, карбонатов, примесей магнетита, гематита и их агрегатов. Такой состав ХММС с содержанием в некоторых фракциях до 90 мас. %  $\text{SiO}_2$  определяет их как комплексное сырье, но в то же время как перспективный источник для извлечения кремния с получением «белой сажи».

Известные кислотные (азотнокислая, сернокислая, сульфатно-сульфитная) технологии выделения аморфного кремнезема предусматривают многоступенчатость переработки исходно многокомпонентного сырья. Серьезный недостаток технологий – гелирование кремневой кислоты в сильнокислых растворах в присутствии большого количества примесей. Для получения порошков аморфного кремнезема промышленное значение имеют методы синтеза водных высокодисперсных золей кремнезема, являющихся исходными средами. Фторирование кварцевых песков спеканием с последующим разделением и улавливанием летучих компонентов является принципиально иным путем извлечения кремния. Технология отработана в опытных условиях на чистых по примесному составу кварцевых песках (более 95 %  $\text{SiO}_2$ ), что требует проведения оценки влияния примесных элементов при их значительном содержании.

В промышленности фторидные технологии достаточно редко используются как экологически неблагоприятные и агрессивные вследствие специфичных физико-химических свойств газообразного фтора и его соединений. В предлагаемых процессах воздействие фторида аммония в качестве перспективного фторирующего реагента

позволяет вполне обходиться без газообразного фтора. При нормальных условиях это кристаллическое порошкообразное вещество, которое при нагревании выше 120 °С превращается в гидродифторид аммония, обладающий сильнейшими фторирующими свойствами и способный разлагать даже самые упорные минералы. Положительный экономический фактор этого реагента – возможность его полной регенерации и возврата в процесс, что снимает экологическую напряженность. Принципиальным технологическим преимуществом фторидного метода является экзотермический характер химических реакций и высокая степень разделения и выделения кремния из исходного сырья. Но, несомненно, при работе необходимо использовать устойчивую аппаратуру и соблюдать технику безопасности и меры предосторожности.

Нами отработаны фторидные методы разделения компонентов техногенных отходов как бедного силикатного сырья, направленные на селективное извлечение кремнезема. Перспективными источниками кремния, кроме ХММС, содержащими более 50 % SiO<sub>2</sub>, могут рассматриваться красные шламы, в которых содержаниедо SiO<sub>2</sub> до 15 %, в нефелиновых шламах – до 30 %, в серых шламах переработки бокситов – до 35 %. Эти отходы глиноземного производства не содержат в значительных количествах оксид титана, который проявляет некоторую аналогию свойств с кремнием при фторировании. Одним из производителей кристаллического кремния на Урале является завод ОАО «УАЗ» (попутно производству глинозема), для которого кремниевый концентрат может стать исходным сырьем. Таким образом, разрабатываемое решение будет реализовано в рамках одного металлургического предприятия в целях создания комплексного производства.

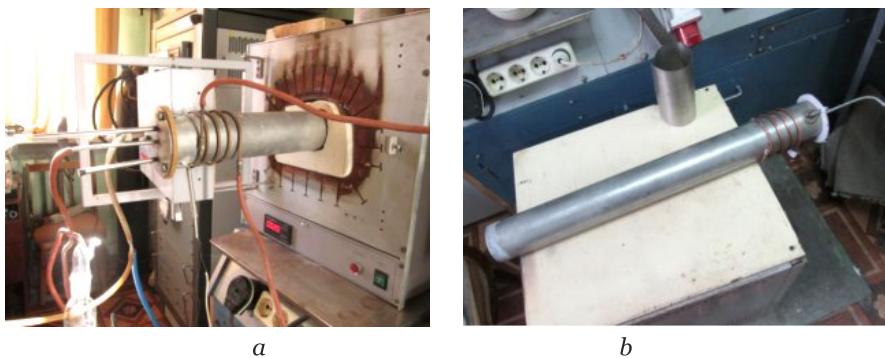


Рис. 3. Печь с реактором и газоулавливающим сосудом (*a*) и реактор с газоотводом и охлаждающим змеевиком (*b*)

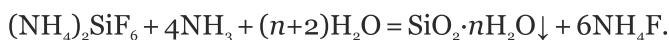
Для проведения экспериментов был сконструирован и изготовлен лабораторный реактор из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т (рис. 3). Выходное отверстие реактора соединено с сосудом для поглощения газообразных продуктов реакции. Внутренняя реакционная часть разделена на зону с более высокой температурой для проведения спекания и зону, снабженную охлаждающей системой, для сбора летучих соединений кремния при их конденсации на стенках реактора. Разделение многокомпонентного сырья при фторировании основано на получении фторсодержащих соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами. Некоторые из таких соединений являются летучими (соединения Si и Ti) и при повышенных температурах сублимируются, отделяясь от основной массы. Другие, подвергаясь избирательному растворению, могут быть последовательно отделены от более устойчивых и трудно-растворимых соединений. Таким образом, при варьировании параметров процесса фторирования удается реализовать условия направленного формирования свойств образующихся фаз для их последующего количественного разделения, в частности, селективного извлечения кремния из многокомпонентного низкокремнеземистого техногенного сырья.

Расчет термодинамических параметров реакций фторирования компонентов в виде простых и сложных оксидных соединений показывает (табл. 1), что взаимодействие окисленного техногенного сырья с гидрофторидом аммония начинается уже при комнатной температуре во время гомогенизации смешиваемых реагентов. Продуктом фторирования является смесь фтороаммонийных комплексов железа, алюминия, кремния и др., а также простых фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Такое активное действие реагента является обоснованием для реализации низкотемпературных (в том числе и гидрохимических) процессов.

**Таблица 1. Потенциалы химических взаимодействий оксидов с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$**

Реакция	$\Delta G^\circ_{298}$ , кДж/моль	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow$	- 287,6	(1)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow$	- 340,4	(2)
$\text{CaO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{NH}_3 \uparrow$	- 250,5	(3)
$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{NH}_3 \uparrow$	- 58,7	(4)
$\text{Na}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{NH}_3 \uparrow$	- 309,7	(5)
$\text{TiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{NH}_3 \uparrow$	- 34,4	(6)

При анализе термограмм фторирования было установлено, что уже при температурах 40–50 °С экзотермическое плавление реагента приводит к частичному растворению сырья в выделяющейся воде с образованием в первую очередь NaF, KF, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>. Взаимодействие других компонентов (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) протекает через образование комплексных гексафторометаллатов аммония составов (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MF<sub>6</sub> с последующим разложением при 200 – 300 °С до тетрафторометаллатов NH<sub>4</sub>MF<sub>4</sub> и далее до простых фторидов. При этом простые фториды при температурах выше 400–500 °С образуют двойные фториды, такие как CaAlF<sub>5</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> и др. Входящие в состав сырья кремнийсодержащие соединения в процессе фторирования образуют фторосиликаты аммония и выводятся из состава твердых фаз в результате возгонки при температурах 300–350 °С. Таким образом, происходит селективное удаление кремния с последующим поглощением газообразного фторосиликата аммония водным раствором. Осаждение наночастиц аморфного кремнезема основано на гидролизе водного раствора в соответствие с реакцией:



В итоге получают химически чистый кремнезем, в том числе и в наноразмерном состоянии, который может использоваться в качестве сорбентов и поглотителей, носителей активной фазы в катализаторах и для газовой хроматографии, загустителей, связующих дисперсных фаз и других материалов.

Остающиеся нелетучие фториды элементов подлежат дальнейшему постадийному разделению. Например, фториды щелочных металлов удаляются из фторидного спека путем растворения в воде, а фториды железа и магния – кипячением в растворах кислот. Нерастворимый остаток, состоящий из фторидов алюминия и кальция, является компонентом смеси с криолитом для электролитического получения первичного алюминия. В результате пирогидролиза фторидов железа в присутствии водяного пара при температурах 800–840 °С известно технологическое решение с получением ультрадисперсного порошка (размер частиц менее 0,1 мкм) оксида железа (III), легированного микропримесями оксидов редких и редкоземельных металлов, содержащихся в исходном минеральном сырье. Такой продукт используется в порошковой металлургии, а также в лакокрасочной промышленности при создании особо ценных художественных красок (пигмент охра и др.).

Перспективные результаты получены как при проведении твердофазного процесса с селективным выделением газообразного крем-

нистого продукта, так и при низкотемпературном гидрохимическом выщелачивании кремния из ХММС водным раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

Из осветленного водного раствора гексафторосиликата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  после удаления остатка ХММС нейтрализацией аммиаком выделен кремнийсодержащий продукт. Химический анализ обработанного остатка ХММС показал, что  $\geq 90\%$  Si перешло в раствор, а содержание основного вещества в аморфном кремнеземе составило 98 %  $\text{SiO}_2$ . Примесными компонентами установлены ультрамелкодисперсные взвеси нерастворимых соединений кальция, железа, алюминия, оставшиеся в кремнийсодержащем растворе после отделения твердой фазы.

Исследования показали, что в зависимости от концентрации кремния и условий разложения раствора поглощения газообразного продукта (при твердофазном фторировании) или осветленного раствора (при гидрохимическом процессе) может быть целенаправленно выделен как кристаллический комплексный  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , так и аморфный кремнезем чистотой не менее 98 %. Осаждение  $\text{SiO}_2$  при pH 8–9 происходит из разбавленных растворов  $< 5 \text{ г/л Si}$ , образование смеси  $\text{SiO}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  наблюдается при pH 3–7 из растворов 5,5–8 г/дм<sup>3</sup> Si, из концентрированных растворов  $> 11 \text{ г/л Si}$  при pH 1–2 кристаллизуется только  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (рис. 4). Структура, состав и свойства Si-содержащих соединений были подтверждены рядом физико-химических методов.

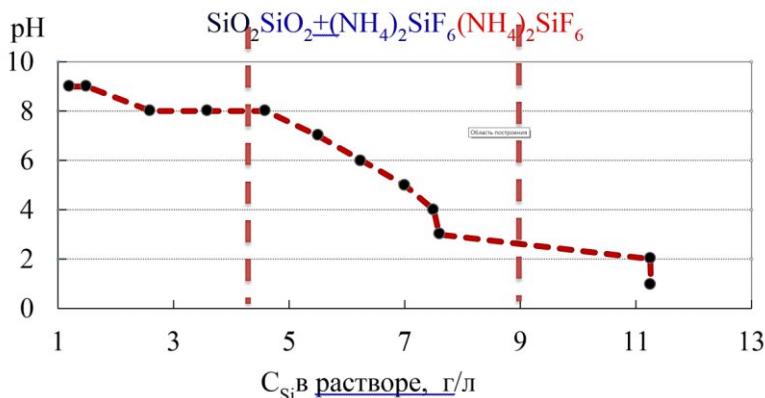


Рис. 4. Диаграмма состава Si-продуктов осаждения в зависимости от pH и концентрации Si

Кристаллический фторосиликат аммония  $\alpha\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  криптогалит (термически стойкая модификация) показан на рис. 5. Продукт характеризуется высокой хрупкостью и слоистостью, средний размер частиц 10–15 мкм, при растирании размер кристаллитов достигает 0,15 мкм. Площадь удельной поверхности по методу БЭТ изменялась от 3 до 18 м<sup>2</sup>/г, площадь и объем пор не превысили 0,5–1,3 м<sup>2</sup>/г и 0,00035–0,00080 см<sup>3</sup>/г соответственно, что свойственно плотным низкопористым кристаллическим материалам. На термограмме  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  проявился единственный экотермический эффект возгонки (100 % убыль массы) при температуре выше 300 °С с максимумом 380 °С.

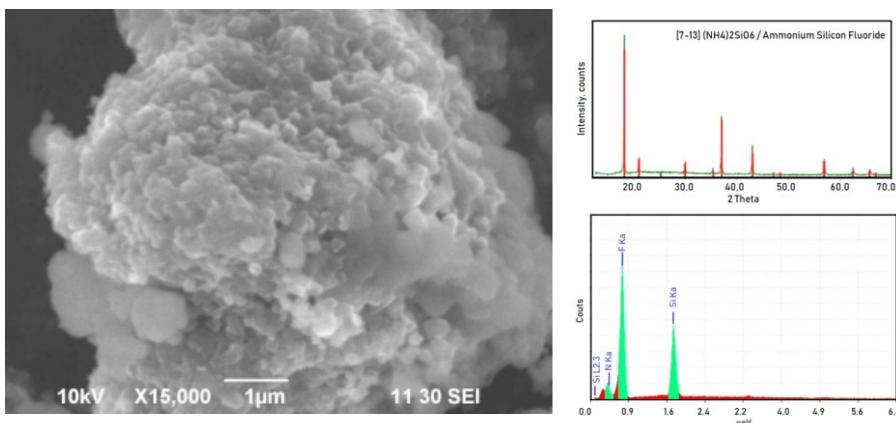


Рис. 5. СЭМ-изображение, дифрактограмма и ЭДРА-спектр  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Аморфный кремнезем имеет высокоразвитую поверхность, как демонстрирует СЭМ-изображение на рис. 6. Удельная поверхность  $S_{уд}$  составляет 300–320 м<sup>2</sup>/г, на основании которой был рассчитан диаметр частиц по формуле:  $D = 6/S_{уд}\cdot\rho$ , где  $\rho$  – плотность  $\text{SiO}_2$ . Для расчета использована средняя плотность различных видов кремнезема («белой сажи»), равная 1 875 кг/м<sup>3</sup>. Рассчитанный диаметр частиц составил 10 нм, измеренный средний размер агломератов частиц – 150 нм. Площадь пор – 40–97 м<sup>2</sup>/г,  $V_{пор}$  – 0,028–0,058 см<sup>3</sup>/г.

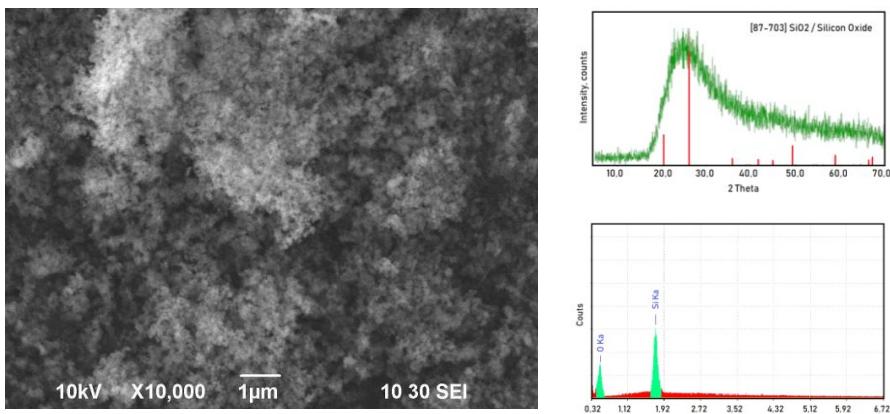


Рис. 6. СЭМ-изображение, дифрактограмма и ЭДРА-спектр  $\text{SiO}_2$

В результате исследований разработаны условия селективного извлечения кремния для последующего осаждения аморфного высокодисперсного  $\text{SiO}_2$  и кристаллического  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  с использованием фторидных технологий (твердофазное взаимодействие и гидрохимическое выщелачивание) из шламов глиноземного производства с разным содержанием кремния и хвостов мокрой магнитной сепарации титаномагнетитов.

Однако отходы переработки титаномагнетитов – ХММС – по сравнению с шламами глиноземного производства оказываются более упорным и трудновскрываемым сырьем для гидрохимического фторирования. Поэтому технология спекания с последующим улавливанием газообразного кремнийсодержащего продукта является перспективным для получения высокочистого кремнезема. Выход кремнезема зависит не только от температуры выщелачивания и продолжительности обработки, но и от степени дисперсности исходного сырья и предварительной подготовки шихты для спекания. Параметры технологических режимов могут быть оптимизированы в зависимости от требуемого состава и чистоты кремнийсодержащих продуктов. Однако уже в получаемом качестве кремнезем может быть использован в различных областях, где нет необходимости тонкой очистки. Благодаря развитой поверхности и высокой дисперсности подобный порошковый кремнезем масштабно применяется для производства силиконовой резины, адсорбентов, катализаторов с развитой удельной поверхностью, а также входит в качестве компонента в строительные смеси, лаки и краски, а более чистый – в средства парфюмерной и медицинской промышленности.

В настоящее время в отношении бедного по кремнию многокомпонентного сырья метод фторидной металлургии не применяется. В стратегическом плане получение кремнийсодержащего концентрата послужит целям импортозамещения, а вовлечение в переработку техногенных отходов направлено на снижение экологической нагрузки на депрессивные территории Урала. Кроме того, создание научных основ современных технологий переработки техногенного сырья с получением функциональных материалов является актуальным направлением развития научных знаний в области физической и неорганической химии.

## ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕДИ

Линников О. Д., Родина И. В.

Проблема очистки загрязненных природных и сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов в настоящее время приобрела большую актуальность в связи с все возрастающим загрязнением окружающей среды промышленными предприятиями. Особенно актуальна проблема загрязнения водоемов ионами меди. Это связано с тем, что концентрация ионов меди в водах, сбрасываемых в природные водоемы, в большинстве случаев не должна превышать ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения. Величина же ПДК для таких водоемов составляет всего 1 мкг/л, в то время как остаточная концентрация ионов меди в сточных водах после их очистки путем известкования при  $pH=8-9$  обычно находится на уровне 100–200 мкг/л. Поэтому для достижения требуемой глубины очистки загрязненных вод необходимо применять дополнительные методы их обработки. Один из самых дешевых способов такой обработки – финишная сорбционная доочистка сточных вод.

Нами разработана технология глубокой сорбционной очистки загрязненных вод от ионов меди с использованием отечественных сорбентов. Она позволяет очистить воды до остаточной концентрации в них ионов меди около 1 мкг/л.

В технологии применяются недорогие отечественные сорбенты, она включает в себя три ступени очистки. Технология была проверена на модельном растворе, а также на сточных водах Челябинской ТЭЦ-3, где концентрация ионов меди до очистки составляла 192 мкг/л, а после сорбционной очистки по нашей технологии – менее 1 мкг/л (рис. 1).

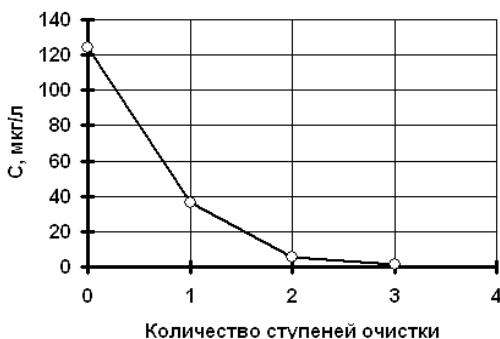


Рис. 1. Изменение остаточной концентрации ионов меди в продувочной воде оборотного цикла Челябинской ТЭЦ-3 на разных ступенях очистки

Стоимость очистки 1 куб. метра данных сточных вод (с учетом затрат только на реагенты) составила менее 200 руб. Для реализации этой технологии может быть использовано стандартное оборудование водоочистки: отстойники, фильтры и т. п.

## **ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОБОРУДОВАНИЯ ОТ ОТЛОЖЕНИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ**

Линников О. Д., Родина И. В.

При проведении ряда технологических операций в промышленности на поверхности оборудования возможно образование отложений с высоким содержанием меди. Например, такие отложения могут образовываться при выпаривании медьсодержащих сточных вод на выпарных аппаратах. При этом может быть получен дистиллят, который затем возвращается в производство для приготовления технологических растворов, и сухой остаток солей, обычно идущий на захоронение или переработку. На рис. 1 в качестве примера представлены вырезки теплообменных трубок из выпарного аппарата с образовавшимися на них подобными отложениями, они имеют характерный голубой цвет, свидетельствующий о присутствии в них большого количества меди.



Рис. 1. Отложения с высоким содержанием меди на поверхности образцов теплообменных труб из выпарных аппаратов

Образование отложений или накипи на теплообменном оборудовании резко снижает его производительность, поэтому эти отложения необходимо удалять. Использование стандартных методов химической очистки (с применением соляной и других кислот) для удаления данного типа отложений приводит к повышенному коррозионному

износу теплообменного оборудования как во время самой промывки, так и при последующей его эксплуатации вследствие осаждения металлической меди на поверхности аппаратов (рис. 2).

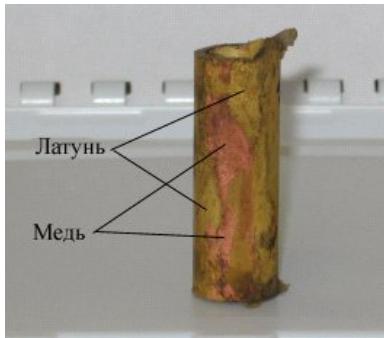


Рис. 2. Образец теплообменной трубы после стандартной промывки в 5 %-ом растворе соляной кислоты

Некоторые известные стандартные методы химической очистки вообще не способны удалить такой тип накипи и приводят к образованию новых отложений (рис. 3).

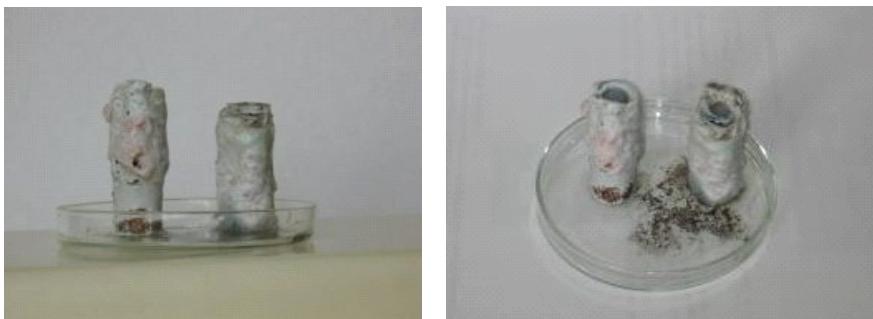


Рис. 3. Образцы теплообменных трубок с отложениями после промывки в 5 %-ом растворе соляной кислоты с добавкой 0,4 %-й тиомочевины

Разработанная нами технология устраняет данные явления. Она предполагает двухстадийную химическую очистку. На первой стадии из отложений удаляется медь, а на второй стандартными методами растворяются сами отложения.

Технология успешно прошла промышленные испытания. Она была использована для отмывки опытной промышленной выпарной установки на ОАО «Уралэлектромедь» (г. В. Пышма, Свердловская область) от накипи с высоким содержанием меди (до 18 %, рис. 4, 5).



Рис. 4. Термообменные трубы промышленного выпарного аппарата, покрытые отложениями с высоким содержанием меди, до проведения химической очистки



Рис. 5. Термообменные трубы промышленного выпарного аппарата после проведения первой стадии химической очистки (удаление меди из отложений)

Технология проста в применении и основана на использовании недорогих и доступных реагентов. Она превосходит все подобные технологии, используемые в настоящее время для проведения химической очистки от отложений с высоким содержанием меди.

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ГИПСОВЫХ ШЛАМОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ И МАРГАНЕЦ**

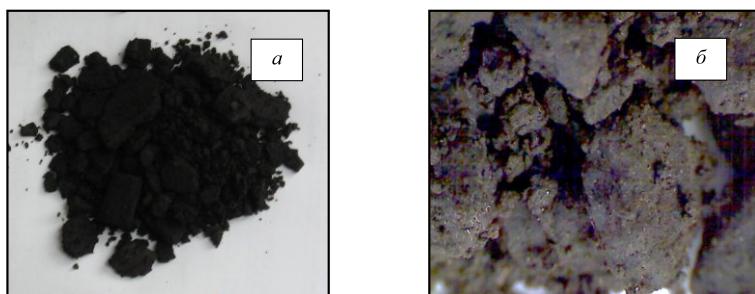
Линников О. Д., Родина И.В.

Гипсовые шламы, содержащие ванадий, образуются при нейтрализации производственных сточных вод соответствующих производств известковым молоком. В настоящее время это общепринятая технология переработки промышленных сточных вод. Образующиеся при этом гипсовые шламы обычно отправляются на захоронение на соответствующие полигоны, а в некоторых случаях вывозятся даже на обычные свалки бытовых отходов. Между тем шламы, содержащие ванадий, представляют серьезную экологическую опасность для окружающей среды ввиду высокой токсичности последнего. В то же время эти отходы могут служить техногенным сырьем для получения пятиокиси ванадия. В ИХТТ УрО РАН по заказу ООО «УралТоргКомплект» (г. Екатеринбург) была выполнена разработка технологии переработки таких ванадийсодержащих шламов с полным извлечением из них всех ценных компонентов. Работа касалась переработки гипсовых шламов, содержащих ванадий и марганец, которые образуются на ОАО «ЕВРАЗ ВАНАДИЙ ТУЛА». На данном предприятии эти шламы имеют наименование «Композиция известково-гипсовая» (КИГ, ТУ 5744-002-12462473-2004). Средний химический состав КИГ, по данным ОАО «ЕВРАЗ ВАНАДИЙ ТУЛА», приведен в табл. 1, а внешний вид показан на рис. 1.

**Таблица 1. Средний химический состав КИГ,  
по данным ОАО «ЕВРАЗ ВАНАДИЙ ТУЛА»**

Химический состав в пересчете на безводное состояние, мас. %								
CaO <sub>общ</sub>	MnO	CaSO <sub>4</sub>	MgO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
15–25	10–25	30–60	2–4	1,4–4,0	0,2–0,4	0,3–2,0	0,05–1,0	2,0–5,0

Как видно из данных табл. 1, основные компоненты гипсового шлама – марганец, кальций, ванадий, магний и кремний. Содержание наиболее ценного компонента – ванадия – в КИГ составляет около 1 мас. %.

Рис. 1. Гипсовый шлам (КИГ): *а* – без увеличения; *б* – увеличение в 20 раз

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что КИГ состоит почти на 96 % из гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), кроме того, в нем содержится 3 % полуgidрата сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) и 1 % карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). Другие фазы не были обнаружены, хотя содержание, например, марганца в химическом составе гипсового шлама превышает 10 % (табл. 1). Это свидетельствует о том, что данные фазы находятся, возможно, в рентгеноаморфном состоянии. Таким образом, рентгенофазовый анализ не позволил определить соединения, в которых находятся ванадий и марганец в КИГ и, в частности, валентность последних, что затруднило целенаправленный поиск технологии вскрытия и последующей переработки гипсового шлама. Тем не менее в результате проведенных исследований были найдены условия, при которых удается произвести вскрытие КИГ с полным извлечением из него всех ценных компонентов. В результате получается чистый (почти белый) строительный гипс, содержание ванадия и марганца в котором не превышает соответственно 0,07 и 0,1 мас. % (рис. 2).

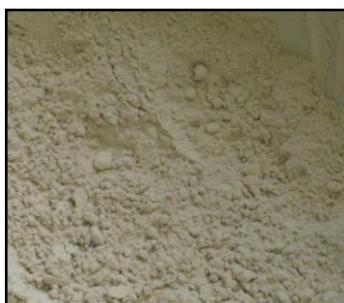


Рис. 2. Гипсовый шлам после его вскрытия по разработанной технологии

После вскрытия КИГ из образовавшегося раствора раздельно осаждают ванадий (в виде гидратированной пятиокиси) и марганец.

Внешний вид получаемой пятиокиси ванадия показан на рис. 3. По своему химическому составу (табл. 2) она соответствует марке 3 или 4 (с учетом имеющихся колебаний химического состава).

**Таблица 2. Примерный химический состав гидратированной пятиокиси ванадия после ее прокалки при 500 °C**

Массовая доля компонента в прокаленном образце, мас. %							
Mg	V	Mn	Fe	Si	S	Ca	Al
0,3	50	≤3	2	<1	≤0,1	0,5	0,1



Рис. 3. Гидратированная пятиокись ванадия (после просушки при 80 °C), полученная в одном из опытов (увеличение в 20 раз)



Рис. 4. Осадок смешанного оксида марганца, полученный в одном из опытов, после просушки на воздухе при 80 °C (увеличение в 25 раз)

Марганец осаждается в виде смеси оксидов. Химический состав образующегося осадка приведен в табл. 3, а его внешний вид показан на рис. 4.

**Таблица 3. Примерный химический состав осадка оксида марганца**

Массовая доля компонента в сухом образце, мас. %						
Mg	V	Mn	Fe	Si	Ca	Al
5,8	0,37	43	0,17	1	0,4	0,4

Таким образом, при использовании данной технологии из 1 тонны КИГ влажностью 42 % с содержанием ванадия в сухом гипсовом

шламе 1,1 мас.% и марганца 11 мас.% будут получены следующие товарные продукты:

- 390 кг сухого гипсового шлама, пригодного для использования в строительной промышленности;
- 11,2 кг гидратированной пятиокиси ванадия марки 3 или 4 (или примерно 10 кг прокаленной);
- 127,7 кг сухого осадка оксидов и гидроксидов марганца;
- 0,94 м<sup>3</sup> раствора сульфата натрия с общим солесодержанием 90 г/л.

В разработанной технологии используются доступные и дешевые реагенты.

Данная технология представляет интерес для Чусовского металлургического завода.

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОАГУЛЯНТОВ И ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ**

Линников О. Д., Родина И. В.

В практике очистки природных и сточных вод от коллоидно-дисперсных примесей уже достаточно давно используются неорганические коагулянты (с начала XX в.) и флокулянты (с начала 1950-х гг. XX в.). Объемы их потребления постоянно увеличиваются, поскольку эти реагенты позволяют значительно ускорить процесс очистки вод и существенно улучшить их качество.

Из используемых неорганических коагулянтов для очистки вод наиболее востребованы коагулянты на основе солей алюминия и железа. Их производство давно и хорошо налажено, экономические затраты в водоочистке минимальны, а эффективность весьма высока. Так, коагулянты на основе солей железа ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeCl}_3$ ) обладают хорошими коагулирующими свойствами в широком интервале pH. Они не чувствительны к температуре очищаемой воды, при гидролизе образуют плотные и крупные хлопья и могут использоваться для очистки вод различного солевого состава. Главный недостаток этих коагулянтов – коррозионная агрессивность их растворов, что приводит к повышенному износу аппаратуры. Кроме того, образующиеся осадки имеют интенсивную коричневую окраску и хорошо заметны. Это вызывает негативную реакцию у людей при их обнаружении на стенках трубопроводов и другого оборудования. Последнего недостатка лишены коагулянты на основе солей алюминия, образующие белые малозаметные осадки. К ним относятся  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и оксихлориды алюминия различной основности ( $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  и т. п.). Данные коагулянты также хорошо очищают воду от коллоидно-дисперсных взвесей. Они удобны в работе, и их растворы не обладают такой коррозионной агрессивностью, как железосодержащие коагулянты. Существенным недостатком алюмосодержащих коагулянтов является то, что они малоэффективны при низкой температуре воды, работают в узком диапазоне pH и приводят к появлению ионов алюминия в очищаемой воде, что крайне отрицательно влияет на здоровье людей. В частности, это вызывает анемию, размягчение костей и сердечную интоксикацию.

Следует отметить, что в последние годы производятся новые виды коагулянтов, например, смешанные оксисоли с различными щелочными и сорбционными добавками и т. п. Новые коагулянты могут работать при низких температурах, без перерасхода, правда, стоимость их выше традиционных продуктов.

Наряду с неорганическими коагулянтами для очистки вод от коллоидно-дисперсных примесей широко применяются также флокулянты, представляющие собой, как правило, достаточно сложные по структуре и составу органические соединения. Их основное преимущество – получение структурированных осадков для более быстрого и полного их отделения от раствора за счет укрупнения и обезвоживания частиц осадка. Кроме того, при правильном проведении процесса весь флокулянт связывается с осадком и уходит из системы. Поэтому, в отличие от коагулянтов, использование флокулянтов не изменяет солесодержание обрабатываемой воды, а их многообразие позволяет выбрать наиболее подходящий реагент практически для любого конкретного случая, хотя для этого бывает необходимо провести достаточно длительные исследования. Заметим также, что флокулянты имеют низкую, по сравнению с коагулянтами, дозировку в обрабатываемую воду и их присутствие не вызывает коррозионного воздействия, а ПДК при сбросе в водоем или горканизацию весьма мал. В настоящее время выпускается, по некоторым оценкам, более 400 видов различных флокулянтов, и эта величина увеличивается на 6–7 % в год. При получении питьевой воды флокулянты обычно используются в сочетании с коагулянтами, и они играют вспомогательную роль, улучшая процессы осаждения и фильтрации образующихся при коагуляции осадков. При очистке же сточных вод очень часто применяют только флокулянты.

Между тем не всегда ясно, что лучше использовать для очистки конкретной загрязненной воды: коагулянт или флокулянт? Всегда ли оправдано применение дорогих современных флокулянтов? Может быть, в ряде случаев более правильным будет применение традиционных неорганических коагулянтов? Всегда ли корректно проводятся эксперименты по выбору того или иного реагента для коагуляционной очистки загрязненной воды? В данной статье мы попытаемся привлечь внимание специалистов к этим вопросам и, может быть, изменим сложившиеся стереотипы в вопросах водоподготовки.

Поводом для написания этой статьи послужили недавно проведенные нами исследования по оценке сравнительной коагуляционной эффективности ряда известных неорганических коагулянтов

и флокулянтов. При этом были получены довольно интересные и неожиданные результаты.

В ряде наших работ исследования проводили на одной и той же модельной суспензии, имитирующей загрязненную природную или сточную воду. Модельная суспензия готовилась путем добавления в водопроводную воду (солесодержание около 250 мг/л, pH=7,2–7,5) порошка диоксида титана ( $TiO_2$ ), частицы которого, как показал электрофорез, в этих условиях приобретали отрицательный заряд, как и большинство загрязнителей природных вод. Средний размер частиц диоксида титана при их седиментации в водопроводной воде составлял 4,5 мкм. В ходе каждого опыта сначала в измерительной кювете готовилась модельная суспензия, а затем туда вводился испытываемый реагент (коагулянт или флокулянт). Потом суспензия тщательно перемешивалась, и на специальной установке в автоматическом режиме непрерывно регистрировалось светопропускание этой модельной суспензии в ходе седиментации в ней частиц диоксида титана. В итоге от начала ввода испытываемого реагента в модельную суспензию до начала измерения ее светопропускания проходило не более 30–40 с. Затем по полученным данным рассчитывали изменение оптической плотности суспензии при седиментации частиц диоксида титана. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Доза коагулянтов составляла 50 мг/л в пересчете на ион железа или алюминия. Для флокулянтов дозировка была на порядок ниже. Эти значения были выбраны исходя из имеющихся в литературе рекомендаций по этому вопросу. Некоторые итоговые и наиболее интересные, на наш взгляд, результаты после нормировки к единому значению максимальной оптической плотности приведены на рис. 1–4.

Так, сравнивая рис. 1 и 2, видно, что обычные классические железосодержащие коагулянты  $FeSO_4$  и  $FeCl_3$  по своей коагулирующей эффективности несколько превосходят алюмосодержащие коагулянты. Действительно, если при использовании последних для полного осветления модельной суспензии требуется от 250 до 450 с, то при применении железосодержащих коагулянтов это время сокращается до 100–400 с. Причем гидролиз железосодержащих коагулянтов протекает очень быстро, практически сразу же после их ввода в модельную суспензию (рис. 1), а у алюмосодержащих коагулянтов гидролиз идет медленно и сопровождается довольно длительными индукционными периодами, в течение которых оптическая плотность суспензии меняется слабо (рис. 2). Что интересно, классические алюмосодержащие коагулянты  $AlCl_3$  и  $Al_2(SO_4)_3$  по своей коагулирую-

щей эффективности превосходят более современный оксихлорид алюминия  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ . Об этом свидетельствует меньшее время осветления модельной суспензии при их использовании (около 250 с против 400–450 с при применении оксихлорида алюминия (рис. 2).

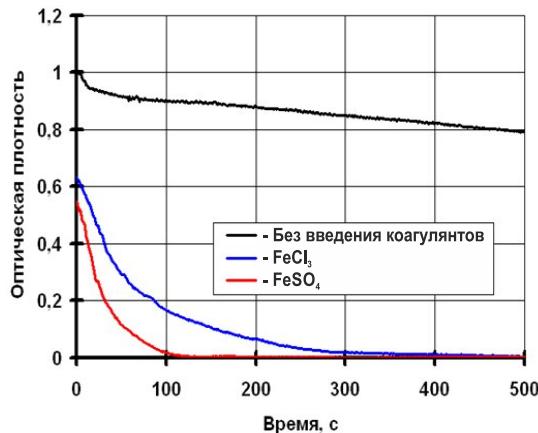


Рис. 1. Влияние железосодержащих коагулянтов на процесс осветления модельной суспензии

На рис. 3 и 4 показаны некоторые результаты проведенных ранее исследований по определению коагулирующей эффективности ряда известных флокулянтов. Всего было испытано 9 флокулянтов, и зависимости, представленные на рис. 3 и 4, являются типичными. При их сравнении с рис. 1 и 2 бросается в глаза резкое отличие в скорости осветления модельной суспензии.

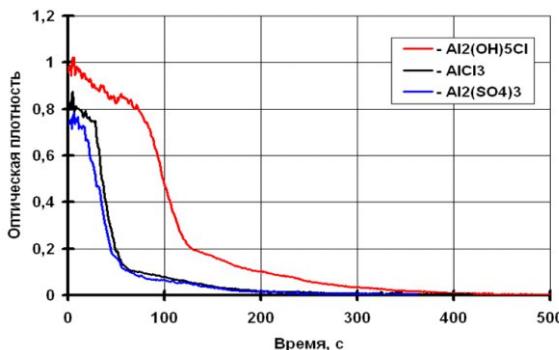


Рис. 2. Влияние алюмосодержащих коагулянтов на процесс осветления модельной суспензии

Так, если при использовании коагулянтов полное осаждение твердой фазы в модельной суспензии происходит за 100–450 с, то при применении флокулянтов ее полное осветление не достигается даже через 1 000 с. Как видно, ввод флокулянтов в модельную суспензию сразу же приводит к резкому снижению ее начальной оптической плотности (рис. 3 и 4). Однако дальнейшее осаждение частиц диоксида титана протекает очень медленно и, судя по наклону кривых, идет с такой же скоростью, что и в модельной суспензии без ввода в нее флокулянтов. Увеличение дозировки флокулянтов приводит вначале к некоторому улучшению процесса осветления суспензии, которое выражается в дальнейшем небольшом снижении ее начальной оптической плотности (рис. 4), но затем, с увеличением дозировки, начинается ухудшение, и начальная оптическая плотность модельной суспензии повышается (рис. 3 и 4). Кроме того, при повышенной дозировке флокулянтов замедляется и процесс седиментации твердой фазы. На это указывает меньший наклон экспериментальных кривых на рис. 3 и 4 при  $C=50$  мг/л. Отмеченное явление хорошо согласуется с литературными данными, однако не нашло еще достаточно обоснованного и убедительного объяснения. Как отмечается, имеющееся небольшое повышение вязкости раствора после ввода в него флокулянтов не может объяснить замедления процесса осветления модельной суспензии при повышенной концентрации флокулянтов в ней.

Из приведенных на рис. 3 и 4 зависимостей следует, что сразу же после ввода флокулянтов в раствор происходит быстрая агрегация и седиментация частицы частиц твердой фазы, приводящая к снижению начальной оптической плотности модельной суспензии, а оставшиеся в растворе частицы диоксида титана осаждаются с обычной скоростью, так как уже не образуют крупных агрегатов. Поэтому создается впечатление, что весь флокулянт, введенный в раствор, расходуется на начальной стадии процесса и его просто не хватает на всю твердую фазу. Однако в этом случае увеличение дозировки флокулянта должно было бы приводить к улучшению процесса очистки, чего на самом деле не происходит.

Как видно из рис. 3 и 4, при повышенной дозировке начальная оптическая плотность модельной суспензии возрастает, а скорость седиментации уменьшается.

Проведенные эксперименты показали, что ионная активность испытанных флокулянтов почти не влияет на их коагулирующую эффективность, что указывает на иной механизм взаимодействия

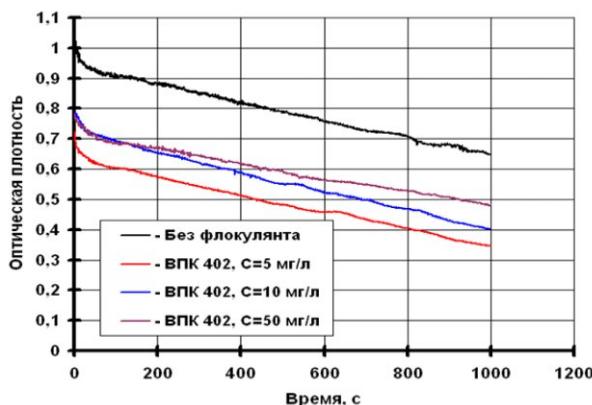


Рис. 3. Влияние флокулянта ВПК 402 на процесс осветления

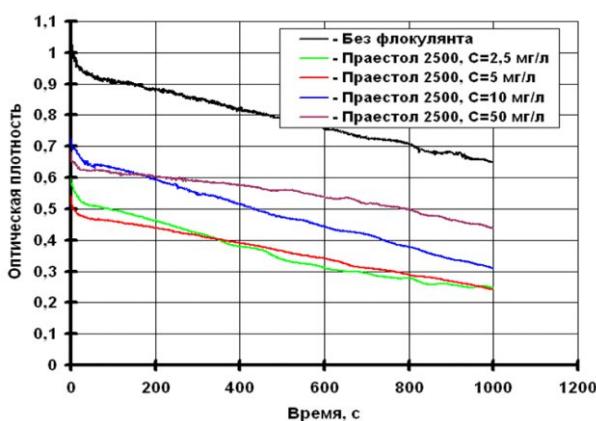


Рис. 3. Влияние флокулянта ВПК 402 на процесс осветления

флокулянтов с частицами коллоидно-дисперсных примесей по сравнению с коагулянтами. Этим, по-видимому, и обусловлен эффект ухудшения процесса осаждения частиц примесей при повышенной, не оптимальной дозе флокулянта в растворе. Для коагулянтов, как известно, такого эффекта не наблюдается, так как последние при гидролизе образуют крупные хлопья осадка, которые в процессе гетерокоагуляции (взаимной коагуляции) захватывают частицы коллоидно-дисперсных примесей, способствуя их быстрой седimentации.

Таким образом, из приведенных выше примеров видно, что в ряде случаев обычные традиционные коагулянты очищают загрязненную воду от коллоидно-дисперсных примесей гораздо лучше и быстрее, чем флокулянты. Поэтому выбирать реагент для очистки загрязненной воды от коллоидно-дисперсных примесей нужно тщательно и корректно. При этом, на наш взгляд, начинать надо именно с традиционных неорганических коагулянтов, которые, кроме очистки воды от коллоидно-дисперсных примесей частично удаляют из нее и водорастворимые примеси (ионы тяжелых металлов и т. п.).

Надеемся, что эта статья заставит специалистов внимательней отнестись к выбору реагентов для очистки загрязненной воды и по-новому взглянуть на использование традиционных неорганических коагулянтов в своей практике.

## **ФОТООКИСЛЕНИЕ ВЫСОКОТОКСИЧНЫХ ФОРМ МЫШЬЯКА НА КАТАЛИЗАТОРАХ $Zn_{1-x}Cu_xO$ В ВИДИМОМ СВЕТОВОМ ДИАПАЗОНЕ**

Гырдасова О. И., Красильников В. Н., Шалаева Е. В.,  
Булдакова Л. Ю., Янченко М. Ю., Кузнецов М. В.

Присутствие мышьяка в водной среде представляет серьезную угрозу для экосистемы и человека из-за его канцерогенности и склонности аккумулироваться органами дыхания и кроветворения. Мышьяк в подземных водах находится преимущественно в виде As (III), токсичность которого в 25–60 раз выше, чем у As (V). Фотокатализ на ZnO при УФ-облучении эффективно переводит весь мышьяк из раствора в наименее токсичную его форму As (V) с последующей сорбцией на поверхности. Добавка меди в состав катализатора  $Zn_{1-x}Cu_xO$  расширяет его рабочий диапазон до видимой области.

Наноматериалы на основе ZnO привлекают огромное внимание исследователей благодаря своему большому отношению площади поверхности к объему, значительной ширине запрещенной зоны (3,37 эВ при комнатной температуре), высокой энергии связи экситонов (60 мэВ), которая делает их в ZnO стабильными до 350 К, высокой прозрачности, ионности связи. Использование его в качестве фотокатализатора окисления органических веществ обусловлено его высокой светочувствительностью, химической стабильностью, сравнительно низкой стоимостью, доступностью и нетоксичностью. Все это позволяет рассматривать данный оксид как альтернативу существующим коммерческим катализаторам на основе TiO<sub>2</sub> (Degussa P25). Вместе с тем высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар, превосходящая скорость поверхностных окислительно-восстановительных процессов, а также фотоактивность преимущественно в ультрафиолетовом диапазоне с низким квантовым выходом накладывают определенные ограничения на использование ZnO в катализе. Повышение фотоактивности таких материалов и ее смещение в видимую область спектра возможно путем легирования ZnO ионами переходных металлов, а также изменением размеров доступной поверхности и морфологии агрегатов или повышением степени собственной дефектности. Медь в качестве легирующей добавки проявляет себя как эффективная акцепторная примесь,

влияющая на электронную зонную структуру и на собственную дефектность ZnO, например, на концентрацию кислородных вакансий, регулирующих каталитическую активность полупроводников. Наиболее перспективным способом синтеза авторы считают прекурсорную технологию, основанную на термолизе индивидуальных комплексных соединений цинка с органическими лигандами. Ранее с использованием смешанных карбоксилатов цинка/меди в качестве прекурсоров были синтезированы твердые растворы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  и композитные материалы  $Zn_{1-x}Cu_xO:CuO$  с различной морфологией и микроструктурой агрегатов. Все они показали фотокатализическую активность в реакции окисления гидрохинона в видимой области спектра. Вместе с тем в литературе встречаются сведения относительно использования катализаторов на основе ZnO для реального процесса фотокатализического окисления As(III) в As(V) под видимым спектральным диапазоном. Однако они очень малочисленны. В основном фотоактивность катализаторов на основе ZnO исследуется на примере обесцвечивания окрашенных органических веществ. Вместе с тем трехвалентный мышьяк является высокотоксичным и канцерогенным загрязнителем.

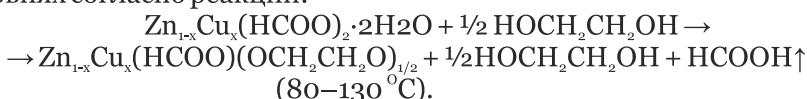
Существует достаточно доказательств канцерогенности неорганических соединений мышьяка. Высокий уровень смертности от рака легких зарегистрирован среди рабочих, занятых на производстве пестицидов, добыче золота и выплавке сплавов мышьяка с другими металлами, а также цветных металлов и особенно меди. В результате длительного употребления загрязненной мышьяком воды или лекарственных препаратов нередко наблюдается развитие низкодифференцированного рака кожи (рак Боуэна). Водорастворимые соединения мышьяка хорошо всасываются из пищевого канала. Пыль, содержащая ангидриды мышьяковистой кислоты, мышьяксодержащие ядохимикаты, попадая в организм через дыхательные пути, действуют на ферменты, содержащие сульфидрильные группы. Это приводит к торможению обменных процессов в организме. В ряде случаев под влиянием соединений мышьяка наступает паралич капилляров. Некоторые соединения мышьяка оказывают некротизирующее действие. Это свойство ангидрида мышьяковистой кислоты используется в зубоврачебной практике. Поступивший в организм мышьяковистый водород проникает преимущественно в эритроциты, в результате чего наступает их гемолиз. Это приводит к закупорке почечных канальцев, возникновению желтухи и т. д. Мышьяк способен кумулироваться в организме. При остром отравлении соединениями мышьяка они накапливаются в основном в паренхиматозных

органах, а при хронических отравлениях – в костях и ороговевших тканях (покровы кожи, ногти, волосы и др.). Например, гемангиоэндотелиома печени, довольно распространенное новообразование среди людей среднего возраста, также является арсенозависимой опухолью. Токсические свойства мышьяка известны людям давно. В сознании многих слова «яд» и «мышьяк» идентичны. Не зря мышьяк издревле называли королем ядов. Присутствие мышьяка в водной среде может представлять серьезную угрозу для экосистемы и человека из-за его накопления в организме. Среди большого разнообразия методов извлечения мышьяка и удаления его из сточных вод наиболее результативным на сегодняшний день остается адсорбция. Оксиды цинка и меди являются эффективными сорбентами, что еще раз доказывает перспективность использования меди не только в составе твердых растворов  $Zn_{1-x}Cu_xO$ , но и в качестве оболочки в составе композитов. Вместе с тем As(III) обычно имеет более низкое сродство к большинству адсорбентов на основе оксидов металлов, чем As(V), и прямая адсорбция As(III) не имеет смысла. На практике при глубоком удалении мышьяка обычно используют предварительное окисление As(III) до As(V).

Цель нашего исследования заключалась в синтезе и исследовании сорбционных и фотокаталитических свойств квазиодномерного  $Zn_{1-x}Cu_xO$  в процессе окисления As(III) до As(V) в водных растворах.

На первоначальном этапе нами был синтезирован смешанный формиат  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ , который был получен действием муравьиной кислоты HCOOH (ч. д. а.) на стехиометрические  $ZnO$  (ч. д. а.) и  $Cu_2(OH)_2CO_3$  (х. ч.). Этиленгликоль HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (х. ч.) и ацетон (х. ч.) использовались для синтеза алкоголятов и их промывки.

Прекурсором для получения твердых растворов  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) послужил смешанный формиатогликолят  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ , полученный в сольватермальных условиях согласно реакции:



Этиленгликоль в процессе служит реагентом и растворителем для  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ . Из реакционного раствора кристаллы  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  с  $x \leq 0,1$  выпадают в виде тонких игл, склонных к продольному срастанию. Кристаллы прекурсоров при  $x$  при  $x > 0,1$  имеют сферическую форму. Комплексы были отделены от маточного раствора вакуумной фильтрацией через мембранный

фильтр Advantec (толщина 0,20 мм), промыты ацетоном и высушены на воздухе до постоянного веса. Твердые растворы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) получены при отжиге  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  на воздухе при  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч.

Фазовый анализ прекурсоров и продуктов их термолиза выполнен на автоматическом порошковом дифрактометре STADI-P (STOE, Germany) в CuKa1-излучении с использованием базы данных PDF-2 (ICDDRelease 2016). Поликристаллический кремний был использован в качестве внешнего стандарта ( $a = 5,43075$  (5) Å). Термогравиметрический (ТГ и ДТА) анализ выполняли на термоанализаторе ShimadzuDTG-60 при нагревании в воздушной среде со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Элементный анализ выполняли методом атомной адсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на приборе Perkin-Elmer и атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивной плазмой JY-48. Морфологические особенности частиц прекурсоров и продуктов их термолиза исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390 LA (коэффициент увеличения от  $x 5$  до  $x 300 000$ , разрешающая способность  $3,0$  нм при  $30$  кВ). Соответствие состава синтезированных образцов заданной стехиометрии было подтверждено энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА) с использованием анализатора EX-23010BU (количественная ошибка анализатора составляет  $1\%$  при напряжении на катоде  $20$  кВ и размере фокального пятна  $60$  нм).

Микроструктуру образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах JEM-200CX, Philips-CM30. Для электронно-микроскопического исследования порошки были диспергированы в изобутиловом спирте и из раствора наносились на поддерживающую медную сетку с угольным напылением. Значение дифракционной постоянной микроскопа определяли на алюминиевой пленке, полученной вакуумным термическим испарением на монокристалл NaCl.

Удельную поверхность оценивали методом низкотемпературной сорбции азота в варианте метода БЭТ на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Для анализа химического состава поверхности и валентного состояния меди в структуре  $Zn_{1-x}Cu_xO$  использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на приборе ESCALAB MK с использованием немонохроматического MgKa-излучения ( $1253,6$  эВ). Вакуум в процессе РФЭС-анализа поддерживали на уровне  $10^{-8}$  Па. Зарядку образца при фотоэмиссии учитывали по линии C1s от естественных углеводородных загрязнений ( $E_{cb}C1s = 284,5$  эВ).

Для изучения вольтамперометрического поведения образцов в качестве индикаторного электрода использовали угольно-пастовый электроактивный электрод (УПЭЭ), площадь видимой поверхности которого составляла 0,07 см<sup>2</sup>. Электрод состоял из смеси изучаемого образца, спектрально чистого графита и связующего вещества – вазелинового масла, взятых в соотношении 1:9:3 по массе соответственно. Для стандартизации поверхности УПЭЭ отбирали фракцию графита с размером частиц ≤ 63 мкм. Вспомогательным электродом сравнения служили насыщенные хлоридсеребряные электроды ЭВЛ-1. В качестве фонового электролита использовали 0,5 раствор M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

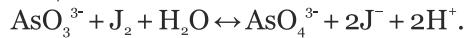
Для изучения катодно-анодных процессов задавали катодную развертку потенциалов от 0,0 В до 1,8 В, изменяли направление развертки и регистрировали анодную вольтамперограмму в области потенциалов от –1,8 В до +1,0 В.

Изучение фотокаталитической активности образцов первоначально проводили на примере реакции окисления бензол-1,4-диола (гидрохинона) при облучении его растворов в синем или УФ диапазонах. Концентрацию гидрохинона контролировали вольтамперометрическим методом на полярографе ПУ-1. Применяемая ячейка – трехэлектродная. В качестве индикатора использовали стеклоуглеродный цилиндрический электрод с рабочей поверхностью 0,44 см<sup>2</sup>, вспомогательный электрод и электрод сравнения – насыщенные хлоридсеребряные электроды марки ЭВЛ – 1М<sup>3</sup>. Фоновый электролит – раствор 0,03 М сульфата натрия. Аналитическим сигналом служил пик окисления гидрохинона при потенциале около 0,0 В. Скорость изменения потенциалов составляла 0,030 В/с. Ультрафиолетовое облучение растворов гидрохинона проводили в кварцевых ячейках с помощью лампы БУФ-15 ( $\lambda_{\max} = 253$  нм). Окисление под действием синей лампы ( $\lambda_{\max} = 440 – 460$  нм) проводили в стеклянных ячейках.

Для опытов по окислению мышьяка (III) был выбран 0,001 М раствор NaAsO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. В качестве фотокатализаторов были ротестированы твердые растворы Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O (x = 0,025 и x = 0,05) с квазидвумерной морфологией частиц. Облучение проводили в стеклянной фотопректорной ячейке емкостью 50 мл, 30 мл раствора As(III) с исходной концентрацией 30 мг/л добавляли в реактор. Затем в раствор с pH ~ 7 добавляли 50 мг катализатора. Реактор с суспензией Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O был помещен на магнитную мешалку, облучение проводили с помощью лампы БУФ-15 ( $\lambda_{\max} = 253$  нм) и лампы синего света ( $\lambda_{\max} = 460$  нм). Суспензию перемешивали в темноте в течение 30 мин, чтобы обеспечить адсорбционное равновесие перед освещением.

После обработки катализатор отделяли от раствора фильтрованием, затем раствор анализировали.

Изменение концентрации As (III) контролировали йодометрически согласно реакции:



Дифрактограммы образцов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x \leq 1$ ) имеют профиль, характерный для  $\text{ZnO}$  со структурой вюрцита (рис. 1а). На дифрактограмме твердого раствора  $\text{Zn}_{0,9}\text{Cu}_{0,2}\text{O}$ , помимо линий вюрцитной фазы  $\text{ZnO}$ , присутствуют примесные линии, принадлежащие оксиду меди (рис. 1б).

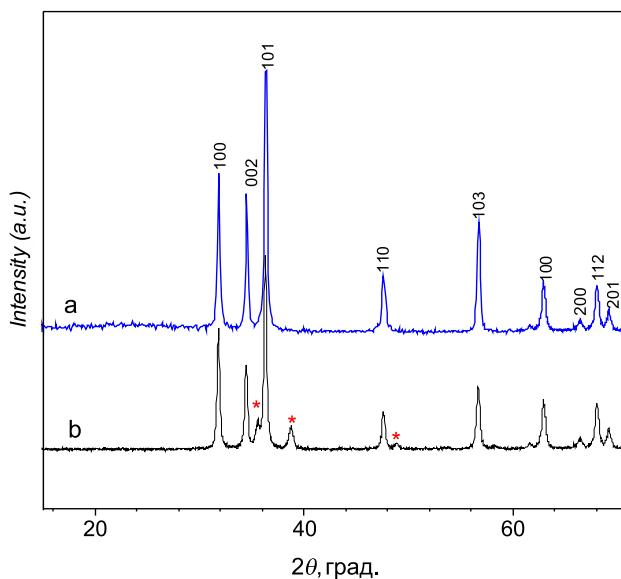


Рис.1. Дифрактограммы образцов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ : а –  $x=0,05$ ; б –  $x=0,2$ ;  $\text{CuO} - (*)$

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) продукты термолиза комплексов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{HCOO})(\text{OCN}_2\text{CH}_2\text{O})_{1/2}$  сохраняют морфологию кристаллов-предшественников (рис. 2). Как было установлено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), агрегаты  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  ( $0 \leq x < 0,1$ ) имеют трубчатую морфологию, средний диаметр трубок составляет  $\sim 200$  нм. Видно, что по мере увеличения концентрации меди квазиодномерные агрегаты  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  постепенно распадаются на сферические образования (рис. 2 а, б).

При содержании меди 20 ат.% все частицы сложного оксида  $Zn_{1-x}Cu_xO$  имеют вид правильных сфер одинакового размера. При большом увеличении видно, что их поверхность имеет иерархическое строение (рис. 2 d). При этом данные EDAX-исследований (рис. 2 e, f) коррелируют с результатами рентгенографии.

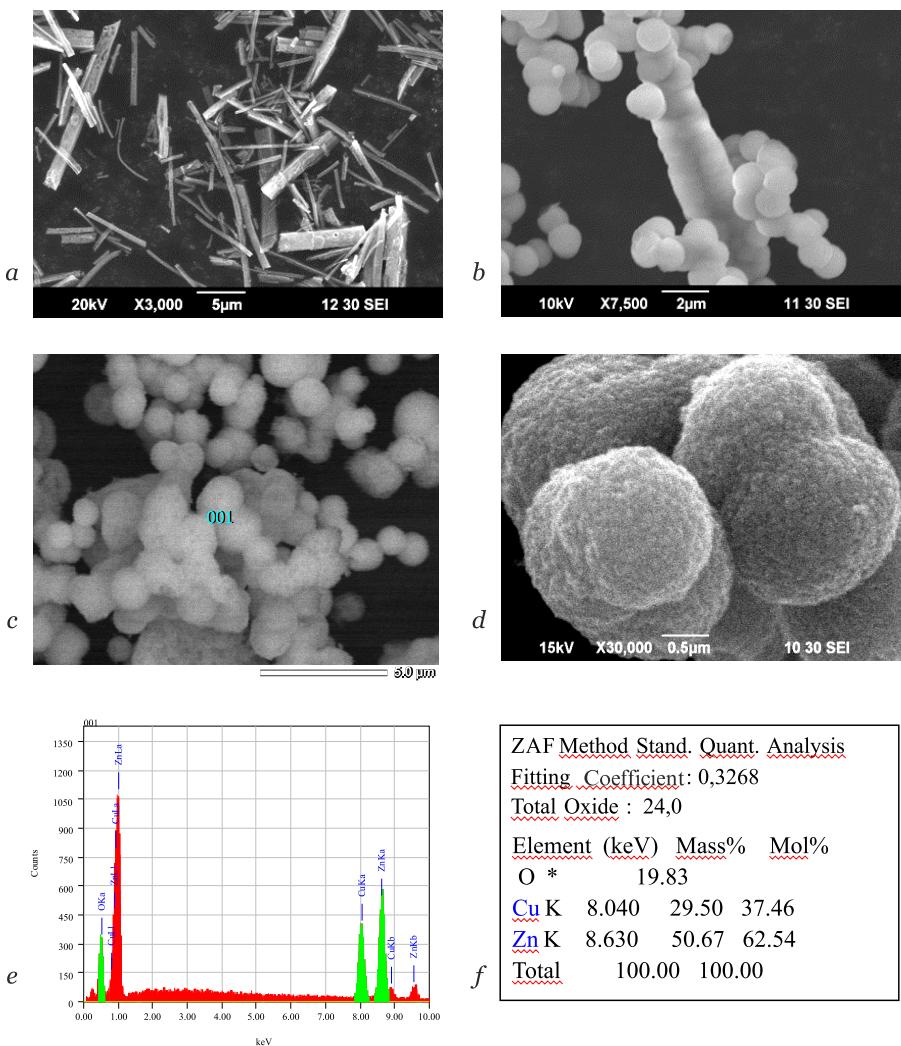


Рис. 2. СЭМ-изображения  $Zn_{1-x}Cu_xO$ :  $x=0,05$  (a);  $x=0,1$  (b);  $x=0,2$  (c, d); EDAX-данные для образца  $Zn_{0,8}Cu_{0,2}O$  (e, f)

Агрегаты  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $0 \leq x < 0,1$ ) обладают трубчатой морфологией. Трубки имеют наноразмерную структуру, а средний размер случайно ориентированных кристаллитов не превышает 20–30 нм, что приводит к развитой поверхности агрегатов (рис. 3а). Для агрегатов  $Zn_{1-x}Cu_xO$  с  $x = 0,05$  выбранные области электронной дифракции (SAED) показывают единственную структуру вюрцитита на основе  $ZnO$ , без следов оксидов меди (рис. 3б).

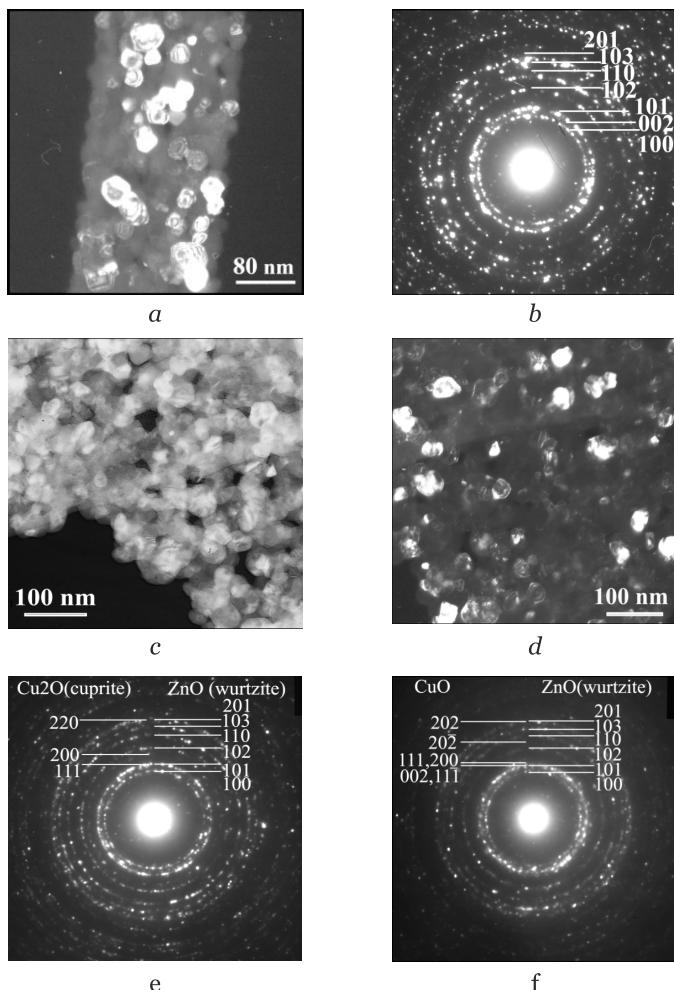


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения агрегатов: темнопольное изображение  $Zn_{0,95}Cu_{0,05}O$  (а) и электронно-дифракционная картина (б);  $Zn_{0,8}Cu_{0,2}O$ : (с) – светлопольное, (д) – темнотпольное и электронно-дифракционные картины (е, ф)

Светлопольные электронно-микроскопические картины, полученные с агломератов  $Zn_{0.8}Cu_{0.2}O$ , также демонстрируют ультрадисперсную поликристаллическую структуру (рис. 3 с). Размеры кристаллитов варьируются в диапазоне от 20 до 50 нм.

На электронно-дифракционных картинах наблюдается система дебаевских колец (рис. 3 е, ф). Система колец принадлежит трем фазам. Основная фаза – вюрцит на основе оксида цинка. Две другие фазы относятся к оксидам меди: кубическая фаза  $Cu_2O$  и моноклинная фаза  $CuO$  индицируются по наиболее интенсивным линиям (до 40 %), что указывает на небольшую фракцию этих фаз.

Для оценки валентного состояния меди и анализа ее концентрации на поверхности твердого раствора  $Zn_{1-x}Cu_xO$  использован методом РФЭС (XPS). На обзорном РФЭ-спектре поверхности  $Zn_{1-x}Cu_xO$  (рис. 4 а) присутствуют полосы электронных состояний Cu, Zn, O и C, а также максимумы различных оже-переходов.

При оценке количественного соотношения меди к цинку удобнее ориентироваться на наиболее интенсивные пики  $Zn2p$  $Cu2p$ . В этом случае кинетическая энергия фотоэлектронов меди и цинка максимально разнесена. Спектр  $Cu2p$ -меди представлен дуплетом при 932,4 и 952 эВ соответственно (рис. 4 с). С учетом энергетического положения пика и его мультиплетного расщепления, а также отсутствия сателлитных линий в высокоэнергетической части спектра медь в соединении имеет преимущественное зарядовое состояние +1.

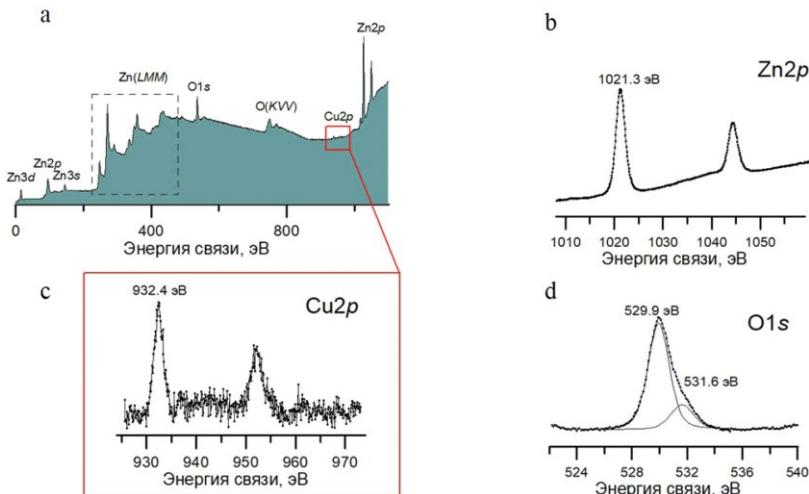


Рис. 4. РФЭ-спектры  $Zn_{1-x}Cu_xO$ : (а) – обзорный спектр, спектры внутренних электронных уровней  $Zn2p$  (б),  $Cu2p$  (в) и  $O1s$  (г)

Пики O 1s (рис. 4 d) раскладываются на две линии с центром в 529,9 и 531,6 эВ. Основной пик при 529,9 эВ относится к ионам кислорода в структуре вюрцита ZnO. Второй пик равновероятно характеризует кислород-дефицитное состояние вюрцитной структуры ZnO и ионы O<sup>2-</sup> в составе фаз на основе оксидов меди в поверхностных слоях основной фазы Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O.

Изучение электрохимического поведения твердых растворов Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O ( $x = 0, 0,05, 0,2$ ) было проведено с использованием метода вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом (УПЭЭ). На анодной ветви вольтамперной кривой наблюдали волну окисления Zn(O) → Zn(II) при потенциале около –1 000 mV.

При поляризации УПЭЭ, содержащего соединения Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O, на катодной ветви вольтамперограммы наблюдали сигналы, отвечающие восстановлению меди: при потенциале  $E_1 = -480$  mV восстанавливается Cu(II), при потенциале  $E_2 = -720$  mV Cu(I) восстанавливается до Cu(0). На рис. 5 приведены катодные вольтамперограммы образцов ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Cu<sub>0,05</sub>O и Zn<sub>0,90</sub>Cu<sub>0,10</sub>O. Обе наблюдаемые волны одноэлектронные. После проведения первого цикла восстановления-окисления и регистрации первой катодно-анодной вольтамперограммы на УПЭЭ повторно был наложен потенциал и зарегистрирована вторая вольтамперограмма (рис. 5 б), показывающая, что вся медь на поверхности УПЭЭ перешла в двухвалентное состояние.

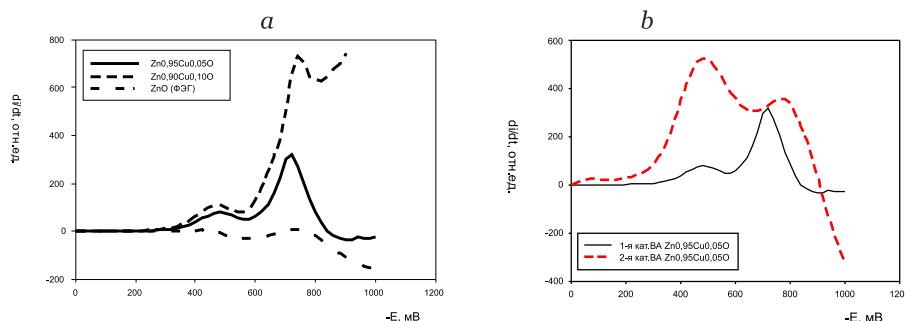


Рис. 5. Вольтамперограммы Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) и оксидов цинка, додириванных медью, зарегистрированные при первой (а) и последовательно первой/второй (б) поляризации УПЭЭ. Фоновый электролит – 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Скорость развертки – 30 mV/s

Сравнение величин токов восстановления меди в разных степенях окисления дает возможность заключить, что количество меди в степени окисления (+1) значительно превосходит количество меди в степени окисления (+2). С ростом концентрации меди в  $Zn_{1-x}Cu_xO$  отмечается сдвиг потенциала восстановления  $Cu(I) \rightarrow Cu(0)$  (вторая волна восстановления) на 20 mV в область более отрицательных значений, что свидетельствует о более легком протекании процесса (рис. 5 а).

С увеличением концентрации меди до 20 мас.% в составе  $Zn_{1-x}Cu_xO$  наблюдается повышение интенсивности пика, сдвиг волны восстановления Cu (I) в сторону более отрицательных потенциалов и слияние волны восстановления Cu(I) и Zn(II) (табл. 1).

**Таблица 1. Вольтамперометрические характеристики  
 $Zn_{1-x}Cu_xO$ , ( $x = 0,05-0,20$ )**

№	Образец	-E <sub>1</sub> , мВ	I <sub>1</sub> , мА	-E <sub>2</sub> , мВ	I <sub>2</sub> , мА	Cu(II):Cu(I) (%)
1	$Zn_{0,95}Cu_{0,05}O$	480	33,3	720	127,3	25 : 75
2	$Zn_{0,90}Cu_{0,10}O$	480	44,4	740	292,0	15 : 85
3	$Zn_{0,80}Cu_{0,20}O$	480	34,7	780	572,3	6 : 94

Изменение характера вольтамперометрической кривой свидетельствует о влиянии CuO на электронное строение ZnO и позволяет говорить о наличии контактных явлений между матрицей ZnO и покрывающим ее слоем оксида меди. Полученные результаты свидетельствуют, что образец общего состава  $Zn_{0,8}Cu_{0,2}O$  представляет собой не механическую смесь фаз  $Zn_{1-x}Cu_xO$  и CuO, а является композитным материалом типа ядро-оболочка. Сдвиг потенциала в область отрицательных значений с ростом концентрации меди свидетельствует также о накоплении в исследуемом соединении носителей отрицательного заряда (например, ионизированных кислородных вакансий  $V^+_{O}$ ), облегчающем процесс восстановления меди.

Фотокаталитическую активность твердых растворов  $Zn_{1-x}Cu_xO$  изучали при облучении синим или УФ светом растворов бензол-1,4-диола (гидрохинона)  $C_6H_4(OH)_2$ . Выбор  $C_6H_4(OH)_2$  был обусловлен следующими причинами:

1) в состав гидрохинона входят хиноидные и гидроксильные группы, которые являются составными компонентами природных вод;

2) система гидрохинон – хинон проявляет электрохимическую активность в широком диапазоне pH;

3)  $C_6H_4(OH)_2$  в водных растворах дает хорошо выраженную обратимую волну окисления/восстановления, высота которой пропорциональна концентрации гидрохинона в широком интервале;

4)  $C_6H_4(OH)_2$  является устойчивым соединением, окисление которого гарантирует полноту разрушения бензольного кольца, в отличие от окисления общеизвестных красителей, в которых показательным процессом является деградация алкильных радикалов.

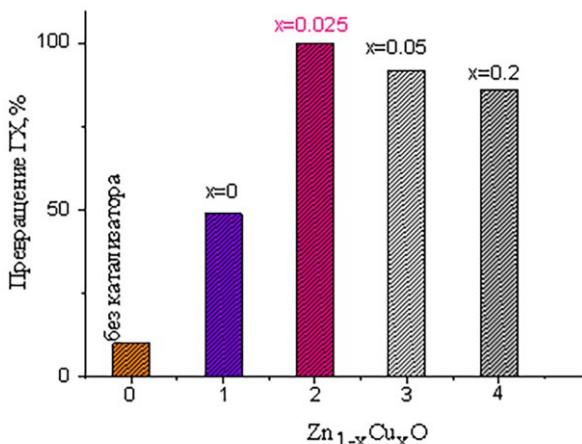


Рис. 6. Влияние состава катализатора на степень конверсии гидрохинона (ГХ) под облучением света синего диапазона в течение 9 ч

Было установлено, что образец  $Zn_{0.975}Cu_{0.025}O$  обладает наибольшей фотоактивностью в обоих световых диапазонах (рис. 6). Сопоставимые фотокаталитические характеристики имеет твердый раствор  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ . Оба состава показали себя более эффективными катализаторами, чем Degussa P25. С ростом концентрации меди в образцах  $Zn_{1-x}Cu_xO$  до значений  $x \sim 1$  наблюдается понижение фотоактивности катализатора в среднем на 10 %. Понижение эффективного фотокатализа с ростом общего содержания меди отмечено в исследованиях окислительной способности гибридных наноматериалов  $ZnO/CuO$ . Очевидной причиной этого явления может быть повышенная рекомбинация фотогенерированных электронов и дырок при резком увеличении их общего количества. В этом случае медь выступает в роли ловушек электронов, чем объясняется ее легкий переход в одновалентное состояние.

На основании данных по окислению гидрохинона два состава  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0,025$  и  $0,05$ ) с квазиодномерной морфологией агрегатов были выбраны нами для окисления растворов, содержащих As (III) при облучении УФ и синим светом. Кинетические кривые процесса фотоокисления As (III) приведены на рис. 7.

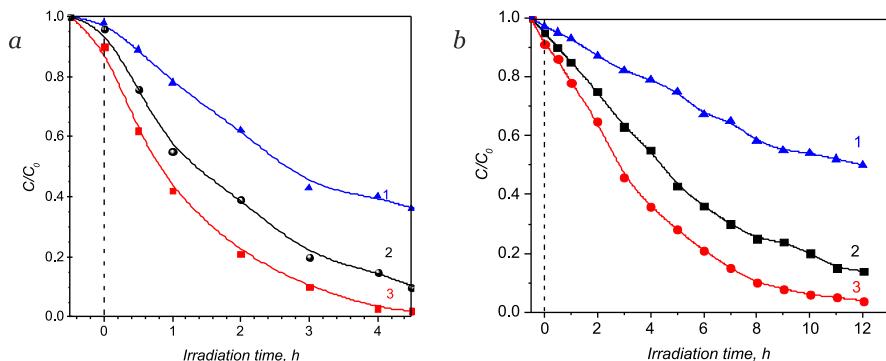


Рис. 7. Фотоокисление As (III) на  $Zn_{1-x}Cu_xO$ :  $x = 0$  (1),  $x = 0,025$  (2),  $x = 0,05$  при облучении светом УФ диапазона (а); синим светом (б)

Для недопированного ZnO фотокатализитические характеристики низки из-за его узкого диапазона поглощения света и быстрой рекомбинации электронно-дырочных пар.

Основной механизм фотокатализитического действия ZnO заключается в фотогенерации экситонной пары под действием световой волны ( $h\nu$ ) (рис. 8). После этого происходит перераспределение электронов ( $e^-$ ) в зоне проводимости и дырок ( $h^+$ ) в валентной зоне.

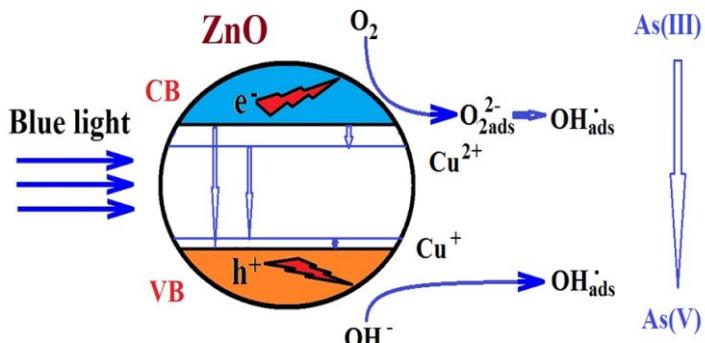
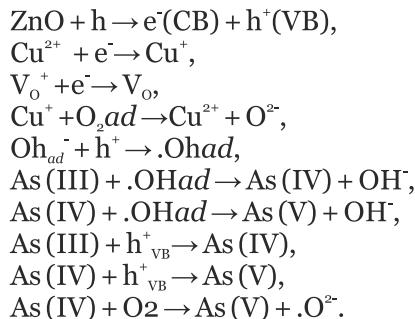


Рис. 8. Схематическое изображение процессов, происходящих на частице  $Zn_{1-x}Cu_xO$

Электрон и дырка являются довольно подвижными образованиями, и, перемещаясь в полупроводниковой частице, некая часть из них рекомбинирует, а некоторые выходят на поверхность и захватываются ею. В твердых растворах  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ионы меди не только создают эффективный акцепторный уровень в запрещенной зоне  $ZnO$ , препятствующий рекомбинации электронов и дырок, но и способствуют образованию дефектов в структуре  $ZnO$ . Электрон захватывается  $Cu^{2+}$ , который превращается в  $Cu^+$ . Другим вероятным центром захвата электронов являются однозарядные кислородные вакансии  $V_o^+$ . В результате продолжительность жизни фотоиндуцированных дырок повышается, и электронно-дырочные пары эффективно разделяются. Затем гидроксильные группы с поверхности частицы катализатора реагируют с дырками в валентной зоне  $ZnO$ , что приводит к образованию реакционно-способных гидроксильных радикалов ( $\cdot OH$ ), чрезвычайно активных окислителей. Таким образом, рекомбинация фотогенерированных электронов и дырок является одним из наиболее важных факторов, определяющих фотоактивность катализатора при облучении в обоих световых диапазонах. Процесс фотокатализа на  $Zn_{1-x}Cu_xO$  можно представить схематически (рис. 3) и в виде последовательности:



На основании результатов СЭМ можно оценить морфологическую деградацию катализатора после пяти циклов работы (рис. 9). Видно, что поверхность квазиодномеров становится более рыхлой на всем протяжении. После пятого цикла происходит частичное разрушение 1-D агрегатов на короткие фрагменты. Распределение элементов (mapping) после пяти полных циклов представлено на СЭМ-снимках (рис. 10).

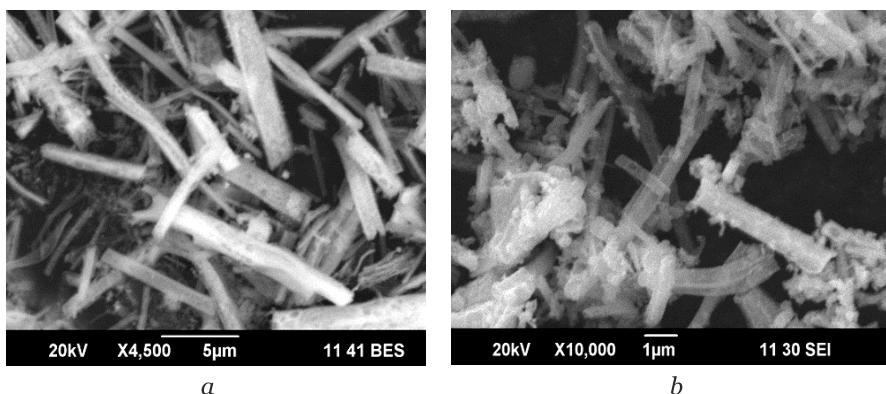


Рис. 9. СЭМ-снимки  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  после работы в растворах  $NaAsO_3$ : *a* – I цикл(9 ч); *b* – V цикл(45 ч)

Несмотря на продолжительный срок эксплуатации фотокатализатора  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  (около 45 ч непрерывного циклирования с промежуточным выдерживанием в рабочем растворе), содержание мышьяка в его поверхностном слое остается в пределах 0,6 мас.%. Это свидетельствует о невысоких значениях адсорбции мышьяка поверхностью образца. Таким образом, основной вклад в работу  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  по удалению As (III) составляет фотокаталитическое окисление под действием облучения.

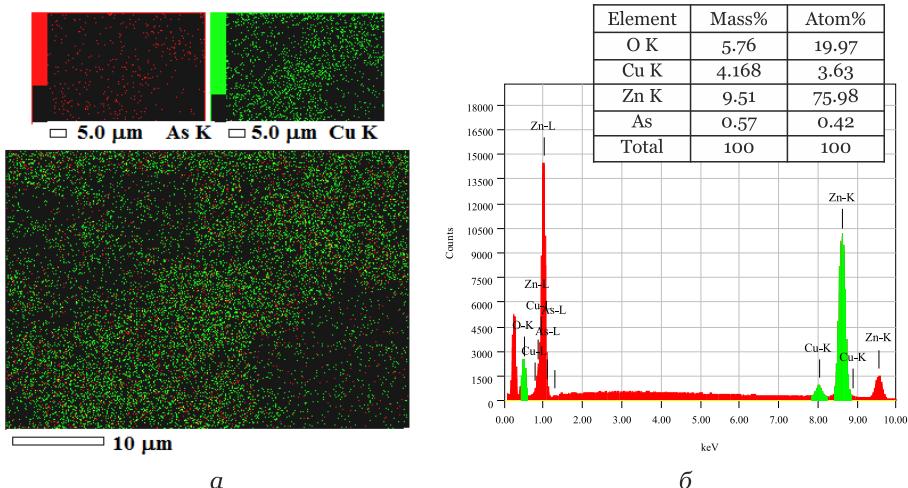


Рис.10. Поэлементное распределение в наночастицах  $Zn_{1-x}Cu_xO$  (III) ( $x: 0,05$ ) (As: красный; Cu: зеленый) (*a*), EDX-спектр и элементный состав (*b*)

Таким образом, установлена оптимальная концентрация ионов меди, приводящая к увеличению фотоактивности твердых растворов  $Zn_{1-x}Cu_xO$  по сравнению с нелегированным (чистым)  $ZnO$ . Твердые растворы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0,025$  и  $x = 0,05$ ) показали максимальные фотокаталитические свойства в реакциях фотоокисления бензол-1,4-диола (гидрохинона) и As (III). Показано, что основной вклад в работу  $Zn_{1-x}Cu_xO$  по удалению из растворов As (III) вносит фотокаталитическое окисление его до As (V) под действием облучения.

## **БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Богданова Е. А., Скачков В. М., Широкова А. Г., Сабирзянов Н.А.

Биоматериалы на основе фосфатов кальция, в основном импортного производства, широко используются в медицинской практике для замены и восстановления костной ткани: материалы для эндопротезов в травматологии и ортопедии, пломбировочные материалы в стоматологии, имплантаты в челюстно-лицевой хирургии, медико-косметические средства (Гидроксиапол, «Остим-100», Synthograft, Calcite (Calcitec Inc. USA), Durahatite (CookWaiteInc. USA), Orthomatrix (Life Core USA), Allograft, Allogro (Cera-Med USA), D-Min Osteotech (USA), Bio-Oss (Geistlich Biomaterials Swiss), Syntograft, Alveograft). Одним из активно применяемых фосфатов кальция является ГАП. На его основе разработаны и внедрены в клиническую практику многочисленные биокомпозиционные материалы, включающие в свой состав антибиотики, стимуляторы регенерации, антиоксиданты, препараты противовоспалительного действия.

Актуальность разработки отечественных биоматериалов обусловлена их немногочисленностью и недостаточной изученностью. В ИХТТ УрО РАН предложены и запатентованы способы получения биорезорбируемого гидроксиапатита состава  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  в виде коллоидной суспензии и ультрадисперсного порошка, сходного с минеральной составляющей костной ткани (рис. 1). ГАП включает в себя целый класс соединений с вариабельностью соотношения Ca/P (1,4–2,0 в зависимости от обжига) при сохранении общих кристаллографических характеристик (рис. 2), что дает широкие возможности изоморфного замещения на поверхности и внутри кристаллов. Возможность изменения природы поверхностных функциональных групп за счет химического модифицирования ГАП отвечает запросам регенерационного подхода в области применения биоматериалов, при котором акцент делается на замещение биоматериала собственной растущей костью, а материалу отводят роль активного источника необходимых для построения костной ткани элементов. В этой связи авторами была изучена возможность модифицирования структуры

ГАП посредством замещения в анионной подрешетке при введении фторид-ионов.

Проведенный совместно с УГМУ комплекс доклинических испытаний для выявления соответствия полученного ГАП и фторапатита (ФАП) основным требованиям, предъявляемым к биологическому материалу (отсутствие токсичности, реакции инородного тела и побочных химических реакций с тканями и жидкостями организма), отрицательных результатов не выявил. Было установлено, что введение ГАП в организм в заметной степени повышает содержание кальция и фосфора в костной ткани при одновременном увеличении механической прочности костей (рис. 3), что позволяет рекомендовать материал для применения в области профилактики и лечения нарушений кальций-фосфорного обмена, рахита, остеопороза.

В настоящее время для лечения различных воспалительных заболеваний кожи, мягких тканей и слизистых оболочек, наряду с лекарственными препаратами системного действия, часто используют средства для местного применения. В ряде случаев их использование является предпочтительным, поскольку вероятность проявления побочных действий уменьшается. Один из показателей эффективности лекарственных средств для местного применения – трансмукозная активность – способность вещества проникать через слизистую.

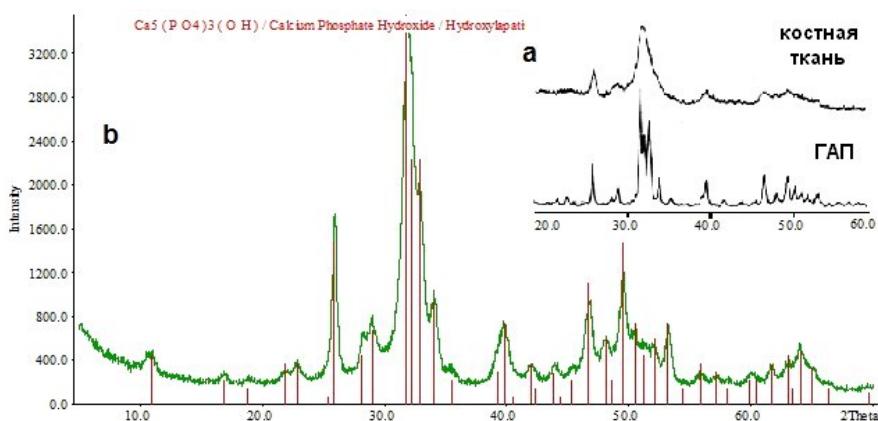


Рис. 1. Рентгенограммы ГАП: *a* – сопоставление природной кости и ГАП; *b* – образец синтетического ГАП

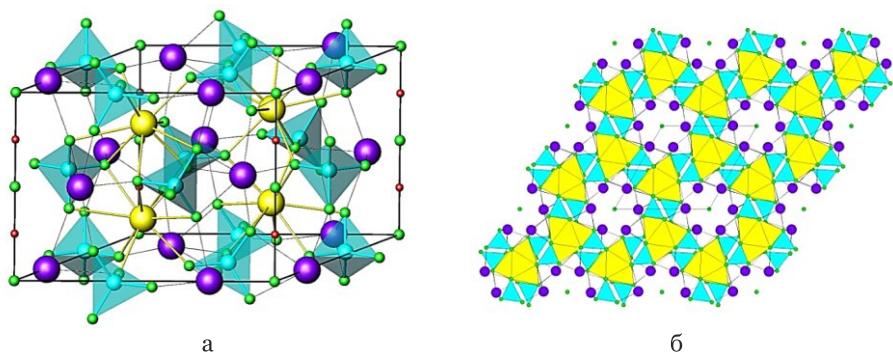
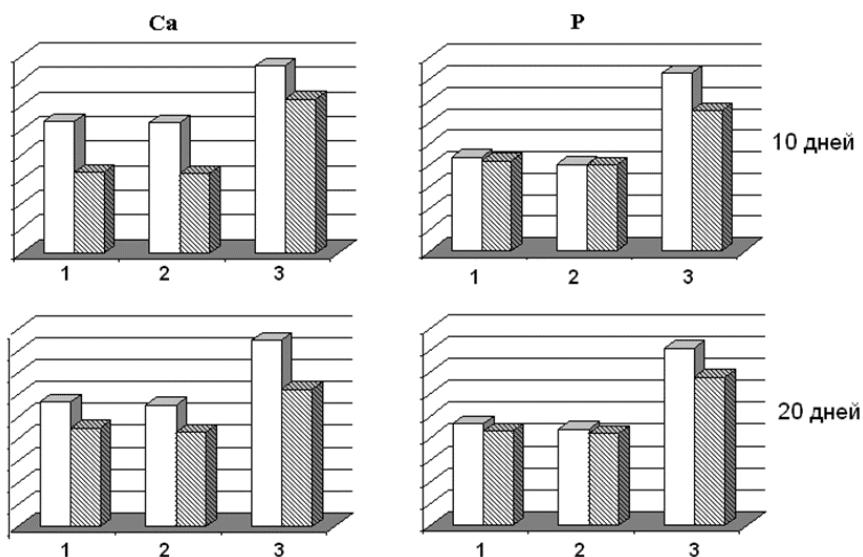


Рис. 2. Элементарная ячейка ГАП (а) и фрагмент кристаллической структуры ГАП (б)

Авторами *in vitro* изучена трансмукозная активность ГАП и фторапатита (порошок, коллоидный раствор) и влияние на нее транскутаных проводников (глицеролатов кремния) для оценки эффективности разработанных биоматериалов в качестве компонентов фармацевтических композиций для местного применения. Степень проницаемости оценивали по содержанию кальция в процентах к его исходной массе. Установлено, что биологическая активность как стехиометрического, так и фторзамещенного ГАП проявляется тем больше, чем выше дисперсность вещества.



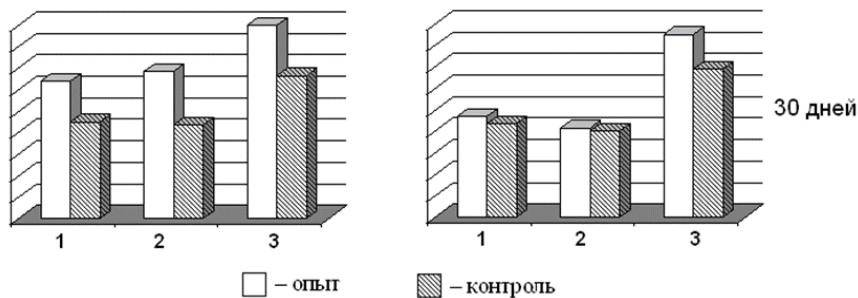


Рис. 3. Влияние введения ГАП на содержание Са и Р в костной ткани опытной и контрольной групп животных: 1 – плечо, 2 – бедро, 3 – зубы

Проведенные исследования показали, что коллоидные формы обладают более высокой проникающей способностью по сравнению с кристаллическими формами (рис. 4). Проницаемость кристаллического ГАП снижается с увеличением содержания фтора в структуре, что объясняется меньшей растворимостью фторзамещенного ГАП. Проницаемость коллоидного раствора фторзамещенного ГАП также обратно пропорциональна степени замещения. Наибольшую степень диффузии коллоидного раствора фторзамещенного ГАП обеспечивают глицеролаты кремния. В то же время концентрация кальция, прошедшего через слизистую как у кристаллического, так и у коллоидного стехиометрического ГАП в присутствии глицеролатов кремния, ниже, чем у фторзамещенных форм, что свидетельствует о проникновении ГАП в слизистую.

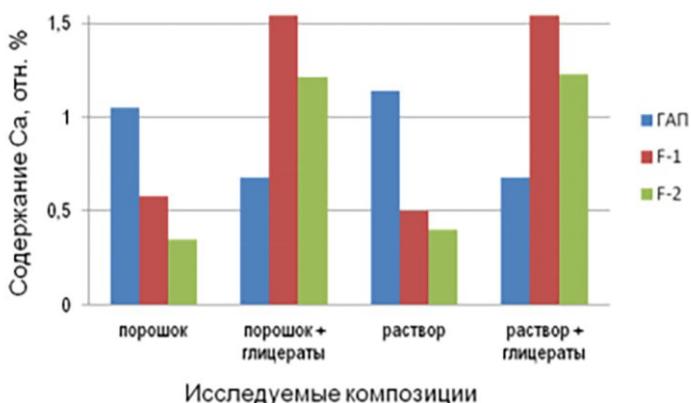


Рис. 4. Количество кальция, прошедшее через слизистую оболочку

Результаты проведенных медико-биологических исследований подтвердили перспективность использования синтезированного в ИХТТ УрО РАН ГАП и его фторзамещенных форм при разработке фармацевтических композиций наружного применения. Совмещение фосфатов кальция (ГАП, модифицированный ГАП) с известными фармацевтическими композициями позволяет усилить лечебный эффект, а также дополнительно усилить бактерицидные и антисептические свойства.

Совместно с ИОС УрО РАН были разработаны комбинированные Ca-, P-, Si- содержащие гидрогели. Гели с содержанием ГАП 10–30 мас.% на основе кристаллического ГАП и кремнийорганического глицерогидрогеля были апробированы в качестве остеопластического материала в хирургическом лечении воспалительно-деструктивных заболеваний пародонта. Клинический эффект был оценен на уровне высшего балла; осложнений, связанных с применением геля, не обнаружено. Гели с содержанием ГАП ~ 1 мас.% на основе глицеролатов кремния и коллоидного ГАП исследованы в качестве ранозаживляющего средства с противовоспалительным и остеопластическим действием, они сокращают длительность воспалительного процесса на 40 %, проявляют выраженную ранозаживляющую и остеопластическую активность, способствуют образованию более эластичной рубцовой ткани (рис. 5).

Были разработаны и предложены для использования в качестве средства для фиксации съемных зубных протезов фармацевтические композиции на основе элементоорганических гидрогелей (Si- и Si-, Ti-органический глицерогидрогель) и ГАП. Установлены пределы количественного содержания компонентов, позволяющие получить удобную для равномерного нанесения и распределения мазевую форму, обладающую выраженным фармакологическим эффектом. Разработанные фармацевтические композиции обладают большей адгезионной прочностью по сравнению с известными средствами («Корега», средство по патенту RU 2338513) – рис. 6, 7. Кроме того, недостатком известных средств является биоагgressивность, которая может проявляться в виде аллергических реакций на синтетические полимеры (в случае средства «Корега») и прополис (в случае средства по патенту RU 2338513), входящие в их состав.

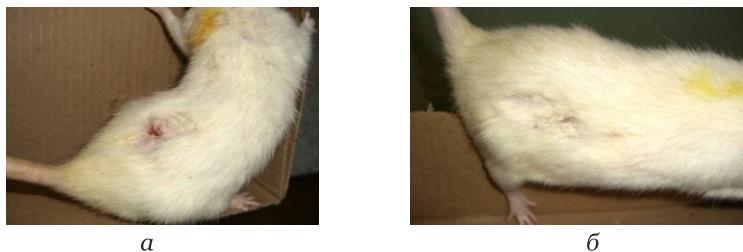


Рис. 5. Состояние кожи крыс на 14-е сутки после термического ожога при отсутствии лечения (а), на фоне местного применения ранозаживляющего и остеопластического средства (б)

С целью разработки препаратов, нормализующих минеральный состав зубной эмали, восстанавливающих ее микродефекты, снижающих чувствительность зубов и риск развития кариеса, совместно с УГМУ были проведены исследования влияния ГАП и фторапатита (2 %-й коллоидный раствор, 15 %-я водная суспензия порошка) как в чистом виде, так и при их совместном присутствии в композиции на степень диффузии ионов кальция и фтора в поверхностные слои зубной эмали по сравнению с контрольными образцами и известными стоматологическими средствами (ROCS Medical Minerals, Colgate Duraphat).

Результаты изменения количественного показателя массовой доли атомов кальция, фосфора и фтора на поверхности шлифов эмали после аппликации исследуемых композиций представлены на рис. 8, 9.

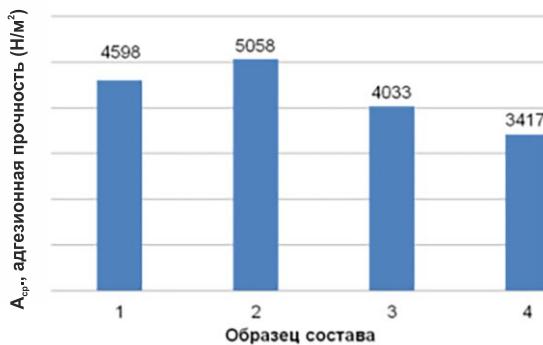


Рис. 6. Адгезионная прочность исследуемых композиций: 1 – метаболиты бактерий штамма *Bacillus subtilis*; метаболиты бактерий штамма *Lactobacterium plantarum*, ГАП; Si-, Ti-органический глицерогидрогель; 2 – метаболиты бактерий штамма *Bacillus subtilis*; метаболиты бактерий штамма *Lactobacterium plantarum*, ГАП; Si-, Ti-органический глицерогидрогель; 3 – состав по патенту RU 2338513; 4 – адгезивное средство «Корега»

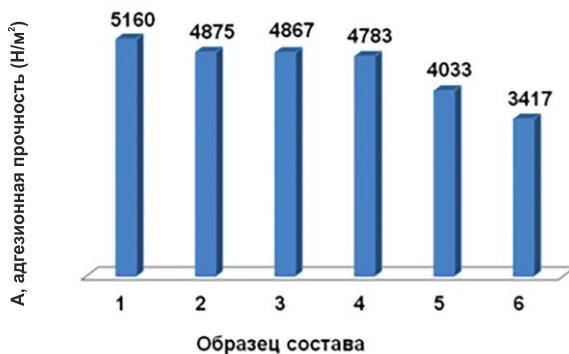


Рис. 7. Адгезионная прочность исследуемых композиций:  
 1 – бифидумбактерин; ГАП; Si-, Ti-органический глицерогидрогель;  
 2 – бифидумбактерин; Si-органический глицерогидрогель;  
 3 – бифидумбактерин; ГАП; Si-, Ti-органический глицерогидрогель;  
 4 – бифидумбактерин; ГАП; Si-органический глицерогидрогель;  
 5 – состав по патенту RU 2338513; 6 – адгезивное средство «Корега»

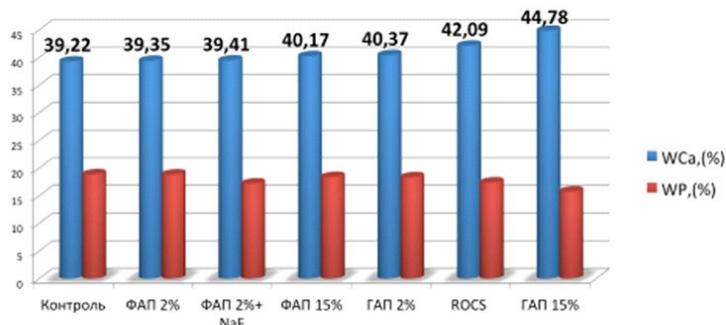


Рис. 8. Содержание ( $\omega$ , %) ионов Са и Р в поверхностных слоях эмали зубов после экспозиции в реминерализующих композициях с различным содержанием ГАП и ФАП

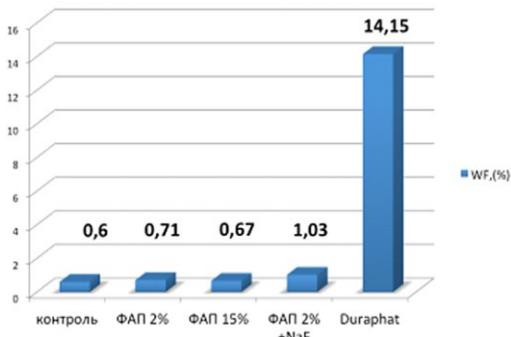


Рис. 9. Содержание ( $\omega$ , %) ионов F в поверхностных слоях эмали зубов после экспозиции в реминерализующих композициях с различным содержанием ГАП и ФАП

Максимальное значение прироста ионов кальция 5,56 % по сравнению с контролем показал образец, помещенный в 15 % водную суспензию порошка ГАП, что почти в 2 раза превышает аналогичный показатель известного стоматологического средства ROCS Medical Minerals (2,87 %). Все остальные исследуемые композиции показали незначительный прирост содержания иона кальция (менее 1 %). Стоит отметить значительную разницу диффузии ионов кальция композиций, содержащих 15 % порошка ГАП и порошка ФАП, 5,56 % и 0,95 % соответственно, что объясняется меньшей растворимостью ФАП в биологических средах. Результаты оценки степени диффузии фторид-ионов фторсодержащих реминерализирующих композиций (2 %-й коллоидный ФАП; 2 %-й коллоидный ФАП в сочетании с NaF; 15 %-я водная суспензия порошка ФАП) показали, что препарат Colgate Duraphat в 24 раза местно увеличивает массовую долю атомов фтора по сравнению с контролем, в то время как 2 %-й коллоидный ФАП и 15 %-я суспензия порошка ФАП приводят к незначительному росту концентрации в пределах 10 %. Совместное присутствие 2 %-го коллоидного ФАП и NaF позволяет увеличить содержание фтора почти в 2 раза, что объясняется свободными ионами фтора в составе легкодиссоциирующего NaF.

На основании проведенных исследований степени диффузии ионов кальция и фтора была разработана фармацевтическая композиция, содержащая кристаллический ГАП (источник кальция), коллоидный ФАП в сочетании с NaF и обладающая реминерализующим действием и не уступающая по эффективности современным стоматологическим препаратам.

Область применения ГАП и материалов на его основе во многом определяется способами его получения. Наряду с фармацевтическими композициями весьма перспективно использовать различные комбинации биоактивных материалов – композиционные керамические материалы (Perma Ridge, Interpore, OsteoGraft D, Capset), получаемые высокотемпературными методами. В направлении получения керамических материалов с улучшенными механическими свойствами проведен цикл работ по получению фторсодержащих материалов на основе гидроксиапатита как при непосредственном введении их в структуру на этапе синтеза  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ , ( $x=1; 1,5; 2$ ), так и в составе композитов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{CaF}_2$  (10, 15, 20 мас.%  $\text{CaF}_2$ ), механохимический синтез которых осуществлен в вибрационной мельнице при одновременном смешивании и измельчении исходных компонентов. Проведенные исследования показали,

что фторзамещенный ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ , и композиты  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{CaF}_2$  отвечают требованиям, предъявляемым к порошковым материалам, пригодным для получения керамики.

Выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующей добавкой при термической обработке в интервале температур  $200 - 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ . Показано, что наличие фторид-ионов в составе образца как при введении их в структуру на этапе синтеза, так и в составе композитов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{CaF}_2$  позволяет повысить прочностные характеристики ГАП, оказывает влияние на размер зерна, изменение свойств и структуры материала при нагреве и отжиге. Прочный композиционный материал, обладающий равномерной плотной структурой с высокой степенью кристалличности, устойчивый при  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ , удалось получить при механо-химической активации ГАП с 15 мас.%  $\text{CaF}_2$  с последующей термообработкой. Увеличению прочности данного образца способствуют образование ФАП и его совместное присутствие с ГАП в составе материала.

Еще одним перспективным применением синтезированного в ИХТТ УрО РАН ГАП является использование его в конструкционных материалах в качестве биоактивного покрытия. Существуют различные методы нанесения ГАП-покрытий, как правило, высокотемпературные, наиболее популярным из которых является плазменное напыление. Недостатками метода, несмотря на широкую распространенность, являются разложение ГАП на трикальций фосфат (ТКФ) при высоких температурах, слабая адгезия металлокерамической подложки из-за несоответствия коэффициентов теплового расширения керамики и металлов, возникновение остаточных напряжений или деформаций, трудности при получении однородного покрытия на имплантатах со сложной геометрией, дорогостоящее оборудование.

Предотвратить разложение ГАП на ТКФ, сохранив биоактивность покрытия, и улучшить его механические характеристики удалось за счет использования низкотемпературных методов нанесения покрытия (вакуумная пропитка, ультразвуковая обработка). Трудности при нанесении покрытий на имплантаты со сложной геометрией возможно преодолеть при использовании коллоидных форм ГАП, которые, благодаря своим реологическим характеристикам и высокой степени дисперсности, способны проникать вглубь и выстилать поровое пространство матрицы.

Авторами проведен цикл работ по созданию биокомпозитов путем нанесения биоактивного покрытия на матрицы различной природы

(металл, полимер) и пористости. В качестве биоактивного материала для дозированного заполнения порового пространства металлической матрицы использовали водную суспензию кристаллического ГАП и коллоидный ГАП. Произведена сравнительная оценка эффективности использования методов нанесения покрытия (вакуумная пропитка, ультразвуковая обработка) в зависимости от пористости матрицы и степени дисперсности ГАП. Изучены морфологические особенности и поверхностные характеристики (удельная поверхность, пористость) ГАП-покрытия на матрицах различной природы и пористости. Оценено влияние различных факторов (степень дисперсности ГАП, пористость матрицы, способ нанесения, термический отжиг) на механические свойства композиционных материалов и адгезионную прочность полученных ГАП-покрытий. Установлено, что для матриц с низкой пористостью (до 40 %) и маленьким диаметром пор перспективно использовать метод вакуумного импрегнирования коллоидной суспензией ГАП. Для матриц с большим поровым пространством (свыше 40 %) наиболее эффективной является ультразвуковая обработка водной суспензией кристаллического ГАП. Использование суспензии порошка ГАП в качестве биоактивного покрытия позволяет существенно сократить сроки его формирования и повысить адгезионную прочность (рис. 10, 11), кратность ультразвуковой обработки определяется пористостью матрицы. Метод может быть также предложен для нанесения покрытий на материалы, изготавливаемые по современным 3D-технологиям, с поперечным сечением отверстий (пор) 500 – 1 000 мкм (рис. 12).

Проведенные авторами исследования предусматривают разработку и предложение к внедрению в лечебную практику ряда препаратов медицинского и санитарно-гигиенического назначения для

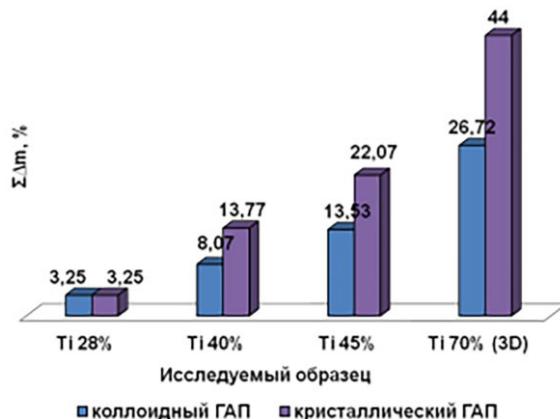


Рис. 10. Прирост массы ГАП-покрытия на титане различной пористости

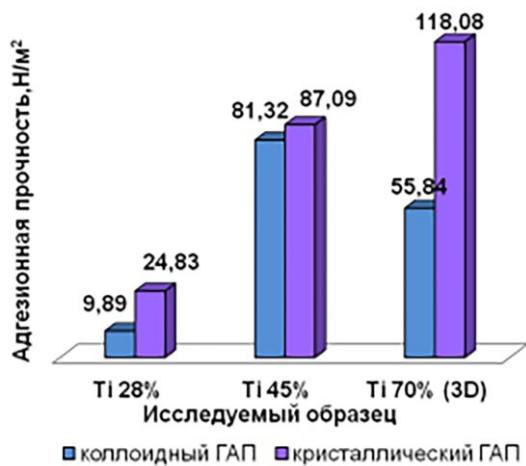


Рис. 11. Адгезионная прочность ГАП-покрытий на пористом титане

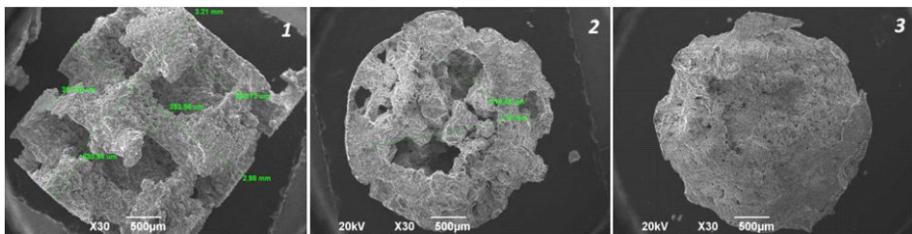


Рис. 12. Морфология поверхности образцов: 1 – исходный 3D-Ti; 2 – 3D-Ti, обработанный коллоидной суспензией ГАП; 3 – 3D-Ti, обработанный водной суспензией порошка ГАП

лечения травматических и патологических поражений опорно-двигательного и мышечного аппарата, челюстно-лицевого отдела и зубов человека.

## **УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ**

Владимирова Е. В., Васильев В. Г.

В настоящее время интерес представляют ультрадисперсные биопрепараты нового поколения – ультрадисперсные порошки металлов (УДПМ), активными компонентами которых являются железо, кобальт, медь, молибден и другие вещества в ультрадисперсном состоянии.

Микроэлементы необходимы для нормального роста и развития растений. Так, например, железо участвует в работе ферментов, улучшает дыхание, влияет на образование хлорофилла, обеспечивает нормальный рост и развитие растений, их устойчивость к болезням. Медь влияет на углеводный и белковый обмен, повышает интенсивность фотосинтеза и дыхания, улучшает поступление азота и магния в растения, стимулирует синтез углеводов. Цинк участвует в окисительно-восстановительных процессах, биосинтезе стимуляторов роста. Марганец участвует в процессе фотосинтеза, образовании хлорофилла, белковом обмене. Молибден принимает участие в образовании пектина, в фосфорном и белковом обмене.

В основном добавки микроэлементов поступают в виде минеральных удобрений, где находятся в форме водорастворимых солей. Однако использование солей металлов и их хелатных (внутрикомплексных) соединений ограничено, с одной стороны, существованием предельно допустимой дозы для растений, а с другой – опасностью загрязнения окружающей среды ионами металлов. В связи с этим возникает необходимость замены солей металлов такой формой состояния, которая будет оказывать меньшее загрязняющее влияние на окружающую среду и обеспечит снижение концентрации, используемой для обработки растений и семян, при сохранении интенсивности положительного воздействия. К таким формам относятся ультрадисперсные порошки металлов (УДПМ).

Ультрадисперсные порошки металлов экологически безопасны, высокоэффективны и экономически выгодны. Отличительной особенностью УДПМ является их малая токсичность по сравнению с солями металлов и способность при очень малых дозах активизиро-

вать физиологические и биохимические процессы. Наибольшей биологической активностью обладают порошки железа, кобальта, меди.

Общий недостаток основных существующих в настоящее время способов получения нано- и ультрадисперсных порошков (газофазный, плазмохимический, детонационный синтезы) заключается в том, что для их реализации необходимо специальное сложное дорогостоящее оборудование.

В ИХТТ УрО РАН разработана простая и экономичная технология направленного синтеза ультрадисперсных порошков металлов: железа, меди, кобальта, цинка и др. Технология основана на термогидролизе хлоридов металлов в восстановительной атмосфере. Термогидролиз сочетает в себе методы термического разложения и восстановления. Сущность метода состоит в том, что при нагревании в присутствии паров воды различные соединения металлов разлагаются с образованием высокодисперсных оксидов. Водяной пар продувается в реактор током воздуха или иного газа. При этом, меняя состав газа-носителя (воздух, кислород, водород), можно варьировать состав конечного продукта от чистых металлов до их высших оксидов. Изменяя такие параметры термогидролиза, как время, температура, парциальное давление водяного пара, можно воздействовать на размер, форму, химическую активность синтезируемых высокодисперсных частиц. Принципиальные схемы установок представлены на рис. 1 и 2.

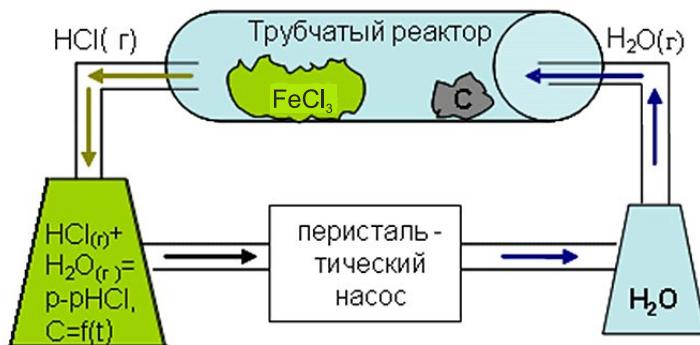


Рис. 1. Схема 1 установки для получения ультрадисперсных порошков металлов методом термогидролиза при генерации в восстановительной атмосфере непосредственно в реакторе



Рис. 2. Схема 2 установки для получения ультрадисперсных порошков металлов методом термогидролиза при внешней подаче газа-восстановителя

Соли летучих кислот (преимущественно хлориды) в виде сухих солей или кристаллогидратов помещаются в кварцевый реактор, который находится в трубчатой печи. В него с помощью перистальтического насоса подается водяной пар. Хлориды взаимодействуют с водяным паром с образованием оксида металла и хлороводорода. Хлороводород в виде газа с током газа-носителя выносится из зоны реакции и растворяется в резервуаре с водой с образованием раствора соляной кислоты. Концентрация образующейся кислоты пропорциональна количеству прореагировавшей соли.

Таким образом, измеряя любое физико-химическое свойство раствора, в данном случае электропроводность, можно в любой момент следить за глубиной протекания реакции термогидролиза. Точно знать температуру начала термогидролиза и время окончания реакции необходимо, т. к. от этих параметров зависит морфология образующихся продуктов. В зависимости от природы газа в реакторе можно создавать окислительную или восстановительную атмосферу. При окислительной атмосфере (кислород, воздух) после прохождения реакции термогидролиза образуется оксид соответствующего металла. При создании в реакторе тем или иным способом восстановительной атмосферы можно получать индивидуальные металлы. Использовалось несколько вариантов восстановления. В первом случае (рис.1) в кварцевый реактор рядом с хлоридом металла помещали активированный уголь. Восстановитель (смесь водорода и угарного газа) образовывался непосредственно в реакторе за счет взаимодействия угля с водой. Недостатком способа является то, что эта реакция начинается только при температуре 800 °C, а высокая

температура приводит к разрастанию частиц и спеканию их в агломераты. Этот недостаток устранен при другом способе восстановления (рис. 2). Газ-восстановитель получается вне зоны реактора в модифицированном аппарате Киппа за счет разложения муравьиной кислоты под действием концентрированной серной кислоты. Выделяющийся при этом оксид углерода II нагнетается насосом в зону реакции и восстанавливает оксиды до элементарных металлов. Таким образом, удалось значительно снизить температуру процесса и получить более мелкие частицы продукта.

Разработана оригинальная установка для термогидролиза, легко модифицирующаяся в зависимости от выбранного способа восстановления. Установка замкнутого цикла не позволяет вредным побочным продуктам поступать в окружающую атмосферу. Способ полученияnano- и ультрадисперсных порошков металлов и установка запатентованы.

На рис. 3 и 4 приведены СЭМ-изображения полученных порошков железа. Средний размер частиц металлов, полученных при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , составляет около 200 нм, а порошки, синтезированные при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , имеют размер менее 100 нм.

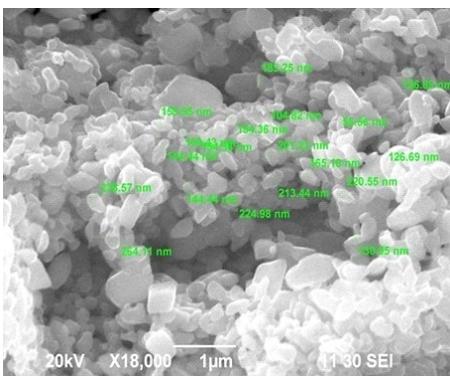


Рис. 3. СЭМ-изображение ультра-дисперсного порошка железа, полученного при 800 °С по схеме 1

Полученные металлы могут быть стабилизированы в виде коллоидных растворов для удобства применения в сельском хозяйстве. Исследования, проведенные совместно с Ботаническим садом Уральского отделения РАН, установили, что предпосевная обработка семян этими растворами приводит к значительному увеличению всхожести и выживаемости семян культурных растений. Исследования проведены на флоксах, овсе и картофеле с применением УДП железа.

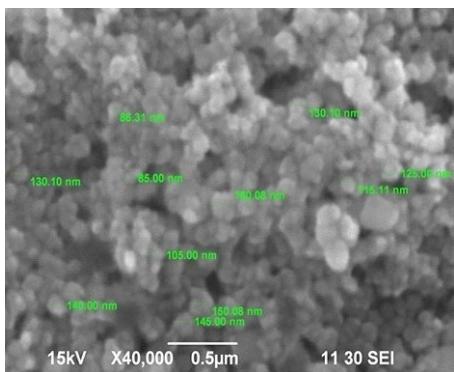


Рис. 4. СЭМ-изображение ультрадисперсного порошка железа, полученного при 300 °С по схеме 2

Предпосевная обработка более 600 семянок слабо всхожих семян флоксов коллоидным раствором ультрадисперсного порошка железа привела к повышению всхожести на 40–50 % по сравнению с необработанными. Кроме того, из проросших семян около 70 % вегетировали. В стандартном образце (обработанном водой), при достаточно высокой всхожести семян, вегетирующие растения не получены.

Аналогичные исследования на семенах овса также показали эффективность предпосевной обработки ультрадисперсным порошком железа для увеличения всхожести семян и скорости роста растений (рис. 5).



Рис. 5. Семяна овса, обработанные водой (слева) и коллоидным раствором ультрадисперсного порошка железа (справа)

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖИДКИХ ГАЛЛИЕВЫХ СПЛАВОВ**

Яценко С. П., Скачков В. М., Пасечник Л. А.

Ртуть и ее сплавы (амальгамы) находили широкое применение в технологиях для электролитического выделения металлов (ртутный катод) при рафинировании и извлечении из расплавов и растворов, для создания жидкокометаллических электроконтактов и материалов в стоматологии. Ртуть относится к 1 классу опасности, являясь чрезвычайно опасным веществом. ПДК для атмосферного воздуха составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  мг/м<sup>3</sup>, для воды –  $5 \cdot 10^{-4}$  мг/л. Во многих странах, в том числе и в России, в настоящее время стараются уйти от использования ртути в технике, медицине и исследовательских работах. Перспективной заменой токсичной ртути являются галлиевые сплавы. Основные эксплуатационные свойства галлия и его эвтектического сплава с индием (21,5 мас.%) и оловом (12,5 мас.%) в сравнении с ртутью приведены в табл. 1

**Таблица 1. Физические свойства ртути галлия и сплавов с его участием**

Свойство	Ртуть	Галлий	Ga–21,5 In–12,5 Sn
Плотность при 20 °С, г/мл	13,55	5,91	6,60
Температура плавления, °С	– 38,87	+29,7	+10,5
Температура кипения, °С	357	2 205	2 070
Электросопротивление при 20 °С, мкОм·см	95,9	44,8 (Ga <sub>переохл.</sub> = 19,5)	29,8
Теплопроводность, Вт/(м·К)	8,65	41,0 (Ga <sub>переохл.</sub> = 28,9)	35
Динамическая вязкость, н·с/м <sup>2</sup>	2,10	2,0 (Ga <sub>переохл.</sub> )	2,1
Поверхностное натяжение, мН/м	498	718(Ga <sub>переохл.</sub> )	556

Важной особенностью галлия и его сплавов является способность легко переохладиться и находиться в жидком состоянии длительное время. Однако при введении примесей, например интерметаллических соединений с хромом, цирконием или ванадием (а. с. № 358902,

388461, 418546), переохлаждение до начала кристаллизации не превышает 1°С. Снятие переохлаждения сплавов используется в термостабилизации оптических квантовых генераторов (ОКГ) для уменьшения пиковых нагрузок на борту удаленных объектов за счет большой энталпии плавления галлия (19,15 ккал/кг) и его сплавов (а. с. № 770238). Металлическим галлием, благодаря более высокой температуре кипения по сравнению с ртутью, заполняют кварцевые высокотемпературные термометры, а его легкоплавкими сплавами современные медицинские термометры.

Жидкометаллические электроконтакты в коммуникационных устройствах обладают значительным преимуществом перед твердыми контактами щеточных устройств. При хранении на воздухе жидкие галлиевые сплавы покрываются тонкой оксидной пленкой, которая при механических нагрузках (вращение контактирующих устройств) может образовывать слой пасты, отрицательно влияющий на свойства электроконтакта. Так, при вращении диска с линейной скоростью 2 м/сек уже в течение 40 – 50 мин. жидкий галлий превращается в пастообразную массу. При очень незначительном доступе воздуха в результате более длительного перемешивания на галлии или его сплавах появляется осадок черного цвета низшего оксида  $\text{Ga}_2\text{O}$ . В вакуумированных ампулах длительное перемешивание галлиевых жидких сплавов показало их значительную устойчивость без появления паст или порошков.

Галлиевый сплав пригоден для замены тонкой (до 10 мкм) медной, цинковой, никелевой фольги. Это обеспечило хороший контакт между элементами реостатов, переключателей и других устройств.

Галлиевые контакты имеют низкое переходное сопротивление (до 0,2 В) и высокую допустимую плотность тока (до 120 А/мм<sup>2</sup>). Наиболее полно положительные свойства жидкometаллических скользящих электроконтактов (ЖСК) могут быть реализованы для высокоэффективных электролизеров повышенной мощности (ГЭПП-6, 600 кВт) в униполлярных генераторах низкого напряжения (~20 В) при высоких значениях электротока (100 – 200 кА) и высоких скоростях вращения якоря. Исследования проведены на опытной установке с вертикально расположенным валом (рис.1), имеющей два контура для охлаждения и для очистки сплава на фильтре. При непрерывной работе в течение 260 ч в условиях небольшого избыточного давления аргона при скорости вращения 2 000 об/мин (линейной скорости 40 м/сек) температура выходящего сплава достигала 117°С, а потери мощности составили до 4 кВт. Следует отметить, что амальгамы страдают тем же недостатком, что и жидкий галлиевый

сплав – образованием пасты на воздухе и порошка в среде инертного газа при энергичном перемешивании. При изучении свойств пленки на более простом устройстве (рис. 2) в условиях непрерывной работы в течение 250 ч с поверхности 1 дм<sup>2</sup> было собрано оксидной пасты с разных галлиевых сплавов, мг: Ga – 410; Ga-In – 38; Ga-In-Sn – 48; Ga-In-Ag – 66. Приведенные галлиевые сплавы обладают наименьшими температурами плавления, °С: 16,0, 10,5; 14,5 соответственно. В пастах содержание кислорода, рассчитанное через оксид галлия Ga<sub>2</sub>O, составило, мг: 15,6; 12,7; 8,8; 6,8 соответственно. Таким образом, наименьшее количество порошка/пасты образуется на сплавах, а наибольшее – на чистом галлии.

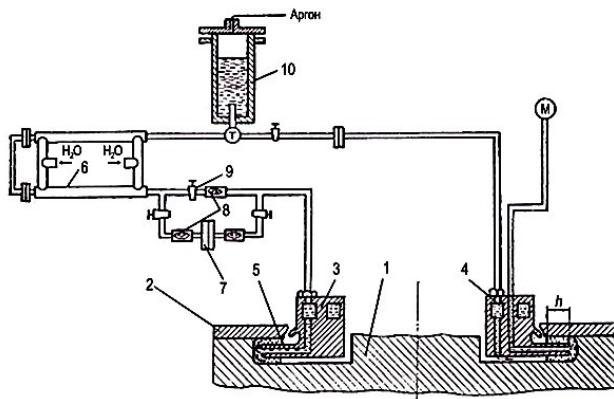


Рис.1. Схема опытной установки ЖСК для исследования работы сплава Ga-In-Sn.

Вращающийся вал (1) с кольцом (2), неподвижное токосъемное кольцо (3), подводящий (4) и отводящий (5) каналы сплава, теплообменник (6), фильтр (7), окна для наблюдения (8), краны (9), контейнер с жидким сплавом (10)

Галлиевые сплавы для ядерных технологий нашли применение в промышленности (стерилизация, радиационная «сшивка» полиэтиленовой пленки, предпосевное облучение семян, облучение картофеля для увеличения сроков хранения и др.) и в науке (радиационная химия, физика, биология). В большинстве областей радиационного применения необходимо использование фильтрующих устройств для выделения нужного диапазона излучения из общего поля, включая нейтроны. Галлий-индийевые и галлий-индий-оловянные контуры используются в качестве γ-носителей ядерных реакторов, а также благодаря индиию, обладающему высоким сечением захвата тепловых

нейтронов, в управлении атомным реактором. Контур (рис. 3), изготовленный из титана марки ВТ1-1, по сравнению со сталью 1Х18Н9Т менее активируется в нейтронных полях реактора и медленнее теряет наведенную активность при периоде полураспада 5,6 мин. Температура узлов при длительной работе контура не превышает 70 °С, в то время как титан и нержавеющая сталь устойчивы в галлиевых сплавах до более высоких температур ~300 °С.

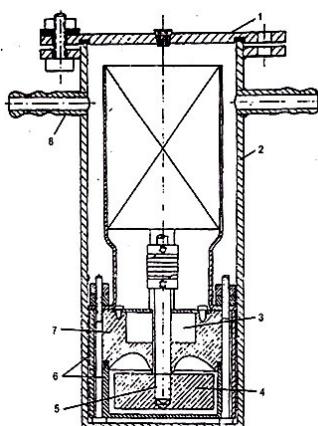


Рис. 2. Схема установки для испытаний устойчивости жидкого состояния галламы при больших скоростях вращения.

Крышка – 1, корпус кожуха – 2, подшипник – 3, вращающийся диск (ротор) – 4, вал ротора – 5, корпус – 6, крышка «реактора» (статора) – 7, штуцер – 8

Свойство жидкого галлия активно взаимодействовать с большинством металлов специфически расширяет области его применения, но и существенно ограничивает. Галлий, так же как и ртуть, нарушает защитную пленку на алюминии и его сплавах, приводя к интенсивному окислению на воздухе или в водных растворах.

Получение водорода разложением воды галламой алюминия может быть использовано в технике. Качество выделяющегося водорода намного выше, чем получаемого крекингом нефти. При этом себестоимость получения из воды всего в 1,5 раза выше, но может стать сопоставимой при использовании различных алюминиевых отходов.

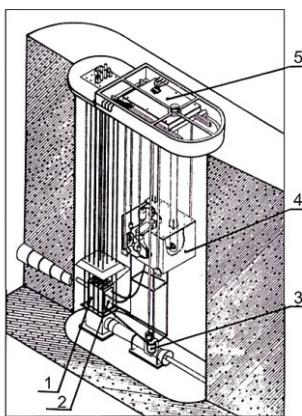


Рис. 3. Аксонометрический разрез реактора ИРТ-2000 с погружной установкой РК-П.

1 – активная зона реактора; 2 – генератор активности; 3 – сливной бачок; 4 – подводная камера; 5 – передвижное шасси

Галлиевый сплав при контакте с поликристаллическим алюминием взаимодействует преимущественно в зонах по границам зерен. В результате алюминий, растворяясь в сплаве, взаимодействует с водой. В процессе растворения в воде зерна алюминия все больше разделяются жидкими прослойками, и образец, резко увеличивая свою поверхность, разваливается. Аппарат для получения водорода данным способом приведен на рис. 4. Экзотермическая реакция с выделением 99,3 ккал/моль приводит к разогреву и кипению смеси. Прекращение забора газа приводит к выдавливанию раствора из реакционного пространства, и выделение водорода вскоре прекращается (патент РФ № 2397141, 2010 г.). Образующийся осадок гидроксида алюминия периодически удаляется, отфильтровывается и может быть передан в глиноземное производство. Содержание галлия в таком продукте (глиноземе) не превышает 0,3 %. При использовании сплавов могут присутствовать примеси 0,04 – 0,07 % индия и 0,001 – 0,005 % олова. При расходе 1 кг алюминия и 2 дм<sup>3</sup> воды получается 1,145 м<sup>3</sup> водорода и 2,89 кг гидроксида алюминия, выделяется 3650,7 ккал тепла. Способ регулируемого синтеза водорода может быть эффективно реализован на малых или укрупненных стационарных или передвижных (транспортных) установках. Активность взаимодействия галлия и ряда сплавов с алюминием может быть оценена по установленвшейся через 60 мин после начала реакции температуре, °C: 41 для чистого Ga; 100 для сплава Ga-Sn; 70 – Ga-In; 85 – Ga-In-Sn.

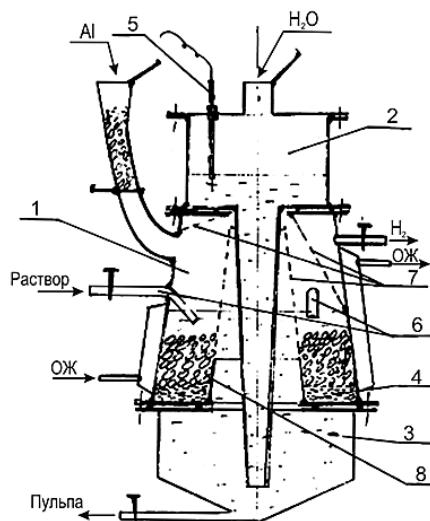


Рис. 4. Схема аппарата для получения водорода: 1 – корпус; 2 – емкость для раствора; 3 – емкость для пульпы; 4 – галлиевый сплав; 5 – датчик уровня; 6 – штуцер обмыва гранул; 7 – экранирующая сетка; 8 – гранулы алюминия; ОЖ – охлаждающая жидкость; Al – загрузка гранул алюминия;  $H_2O$  – залив раствора

Известно, что введение до 1% галлия в алюминий не ухудшает механические свойства изделий из алюминиевых сплавов. При этом микроколичества галлия (до 0,1%) в алюминии повышают его пластичность на 20 – 40 %, измельчается дендритная структура литого сплава, увеличиваются относительное удлинение и ударная вязкость, улучшается поверхность слитков. При концентрациях 0,3 – 0,5 % Ga значительно уменьшается число и высота ликвационных наплывов. Длительные коррозионные испытания в условиях морских тропиков сплава АМгб показали, что содержание до 1% галлия не оказывает существенного влияния на общую коррозионную стойкость.

Галлиевые сплавы – основа композиционных составов для неразъемных соединений различных материалов. Их использование позволяет избежать недостатков традиционной пайки, требующей при повышенной температуре применения флюсов и создающей внутренние напряжения, снижая прочность и приводя к термоударам и браку в изделиях для электроники. Компоненты пайки загрязняют паяный шов, а токсичные создают неудобства для работы персонала. Композиционные составы из галлиевых легкоплавких сплавов и порошков некоторых металлов, в зависимости от исходного состава, позволяют

соединять разнородные материалы при комнатной температуре и после термообработки при температурах 50 – 120 °С способны работать при 500 °С и выше. Галлиевые композиты обладают повышенной смачивающей способностью, что важно для соединения разнородных материалов, включая керамику, ситаллы, стекло, тугоплавкие металлы. Композиты могут содержать наполнители с малыми величинами коэффициентов объемного термического расширения (КОТР), что позволяет подбирать промежуточное значение этого коэффициента для двух соединяемых элементов изделия. Для сплава состава (мас.%) 39,6 Ga – 14,8 Sn – 45,6 Cu КОТР равен  $18,8 \cdot 10^{-6}$  град<sup>1</sup>, а введение 7 % диоксида кремния снижает его значение до  $15,2 \cdot 10^{-6}$  град<sup>1</sup>. Значительные различия значений КОТР приводят к разгерметизации устройств, смещают угловую настройку, изменяют показания пьезодатчиков, создают напряжения, ухудшающие работу приборов. Для широкого варьирования значений КОТР разработаны составы композитов с введенными гетеродесмическими соединениями (диванадаты меди и цинка), что позволяет снизить КОТР сплава даже до нуля (патент РФ № 2438844, 2012 г.). Примеры соединений разнородных материалов представлены на рис. 5. Разработано несколько способов и материалов для создания неразъемных соединений, которые отражены в патентах РФ и авторских свидетельствах СССР № 2442680, 1394603, 1466147, 1115337, 1834137.

Затвердевание композиций на основе матрицы из галлиевого сплава и порошков меди, медных сплавов с оловом, цинком, серебром, висмутом и др. происходит в основном с образованием среднетемпературных соединений.

На первоначальном этапе затвердевания композита Ga + Cu вокруг частицы образуется тонкий (1–2 мкм) слой фазы, состоящей из легкоплавкого сплава, насыщенного медью.

Для неактивированного порошка сферической меди (~40 мкм, марка ПМСФ-40) толщина слоя при температуре 100 °С за 10 ч увеличивается всего до 8 мкм. Повышение температуры термообработки (>200 °С) приводит к образованию пористой структуры, что объясняется разностью коэффициентов диффузии компонентов. При термообработке 140–150 °С в течение >6 часов в составе композитов не обнаруживаются непрореагировавшие компоненты (ТУ 1723-001-04683390-2013). Для составов, состоящих из легкоплавких галлиевых сплавов и медного порошка, механические свойства варьируются в следующих интервалах, кг/мм<sup>2</sup>: прочность на срез 4,2–6,0; на отрыв 2,5–4,4, прочность соединений на разрыв для металлических материалов (меди, стали, титана, ковара, никеля) составляет 1,0–4,4 кг/мм<sup>2</sup> и снижается для соединений германия и кремния до 3,5–10 кг/см<sup>2</sup>.



Рис. 5. Примеры использования композиционных диффузионно-твердеющих сплавов:

- а) посадка керамических пластин (схем) на подложки;
- б) образец для определения прочности на отрыв соединения керамика – нержавеющая сталь;
- в) соединение стержня ОКГ с наконечником из нержавеющей стали;
- г) соединение кварцевой трубки с молибденом;
- д) соединение кварца с подложкой;
- е) соединение ОКГ стержня с подложкой по длине;
- ж) соединение кристалла с подложкой

Активированные порошки меди с наполнителями (серебро, индий, кальций, олово) с галлиевым сплавом («Металлодент-С»; патент РФ № 2024251, 1999 г.) были предложены для пломбирования зубов. Сплав «Металлодент» является пластичным материалом с хорошими адгезионными свойствами, характеризуется высокой прочностью (380 МПа), коэффициентом термического расширения ( $17,1 \cdot 10^{-6}$  град.<sup>-1</sup>), близким к ткани зуба, износостойкостью, уменьшенной теплопроводностью, скоростью затвердевания. Время первичного твердения материала в полости рта – 35 мин, приобретение 50 %-й прочности (130 МПа) – 1 ч, полное затвердевание – 1518 ч. Это соответствует лучшим зарубежным амальгамам, которые долговечны и прочны, однако токсичны. Миграция основных компонентов сплава при выдержке в течение 3 месяцев в растворе искусственной слюны (рН=6,0) при 36<sup>0</sup>С существенно ниже по сравнению с другими

составами. Доклинические исследования на лабораторных животных показали отсутствие общетоксического, местного раздражающего и сенсибилизирующего действия на живые организмы. Изучение миграции металлов в окружающие имплантаты ткани и внутренние органы животных показало, что содержание галлия, меди и олова в мозге, сердце, легких, желудке, печени, почках и крови значительно ниже чувствительности метода (менее 0,001 мас.%). Экстракты в 5 %-й растворов NaCl из материалов не обладают гемолитической активностью *in vitro* на изолированные эритроциты кролика и не оказывают отрицательного влияния на жизнеспособность тест-объекта. Вытяжка не обладает мутагенной активностью при тестировании стандартных тест-штампов. Клинические испытания проведены в ЦНИИС, ЦВНИИАГ, СГМИ и за рубежом (Цун Гуан Чун, Пекин и др.). Осмотры пациентов с пломбами через 6 и 12 месяцев наблюдений показали положительные результаты в случаях 96 и 94,5 % соответственно.

Галлиевый сплав эвтектического состава ( $T_{пл}=39,9^{\circ}\text{C}$ ) был использован для съема импеданса и биопотенциалов головного мозга. Сплав, проникая в поры диплоидного вещества кости, затвердевает и прочно фиксируется в ней, являясь проводником электрических импульсов. Предложенные галлиевые сплавы для исследований применяли в нейрохирургическом институте им. А. Л. Поленова (а. с. СССР № 940737). Сплав, содержащий магнетит, использовался для закрытия свищей мягких тканей (а. с. СССР № 1297817). Галлиевые сплавы с хорошими литейными свойствами и высокой прочностью более 80 МПа ( $T_{пл}=60-80^{\circ}\text{C}$ ), не имеющие усадки, используются для разборных моделей, штампов и контрштампов при изготовлении коронок в ортопедической стоматологии.

Совместно с рядом различных предприятий в Институте химии твердого тела УрО РАН выполняются обширные исследования по использованию нетоксичных галлиевых сплавов во многих областях техники и медицины, где галлий с успехом может заменить как токсичные металлы (ртуть, кадмий), так и взрывоопасные составы на основе щелочных и других металлов.

## **СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЙ БАКТЕРИЦИДНЫЙ МАТЕРИАЛ**

Захарова Г. С., Подвальная Н. В., Еняшин А. Н.

Известно, что частицы серебра в наноразмерном состоянии обладают широким спектром бактерицидного, противовирусного, противогрибкового и антисептического действия в отношении различных патогенных микроорганизмов, дрожжевых грибов и вирусов, а также низкой токсичностью и отсутствием аллергенных свойств. Использование импрегнирования (пропитки) тканей наночастицами серебра позволяет получать текстильные материалы, обладающие antimикробными свойствами и защищающие кожный покров от действия патогенной микрофлоры и микроорганизмов. Приданье текстильным материалам и изделиям antimикробных и лечебных свойств можно рассматривать как важное мероприятие по профилактике и лечению инфекционных и кожно-аллергических заболеваний.

В ИХТТ УрО РАН разработан новый способ импрегнирования тканей серебром, отличающийся высокой прочностью адгезии наночастиц серебра (20–30 нм) с тканевой основой. Обработанные материалы выдерживают интенсивное долговременное механическое воздействие в условиях высокой влажности, большой концентрации детергентов и присутствия агрессивных веществ биологического происхождения. Разработка представляет значительный интерес для применения в медицинской и косметологической практике, при изготовлении армейского обмундирования, спортивной и детской одежды, а также туристической экипировки.

Категории заинтересованных потребителей изделий, обработанных наночастицами серебра:

- люди, страдающие грибковыми заболеваниями на ногах;
- больные сахарным диабетом с рецидивами на ногах;
- больные с атопическим дерматитом;
- спортсмены, туристы, военнослужащие.

Выполненные эксперименты показали, что содержание осажденного серебра на ткани составляет 1,5–3,5 мас. При этом носки (или другие тканевые изделия) с нанесенными наночастицами серебра сохраняют свои антибактериальные свойства после 15 и более стирок.

## **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕХЛОРИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ХЛОРАРЕНОВ**

Кожевникова Н. С., Горбунова Т. И., Первова М. Г., Запевалов А. Я.,  
Салоутин В. И., Чупахин О.Н.

Хлорароматические соединения из-за своей токсичности до сих пор являются объектами пристального внимания исследователей и природоохранных агентств. Наиболее опасные для живой природы хлорарены составляют список стойких органических загрязнителей (СОЗ), утвержденный Стокгольмской конвенцией (2001). Именно эти поллютанты в первую очередь подлежат периодическому мониторингу в природной среде. По результатам контроля за уровнями загрязнений воздуха, воды и почвы и на основании обследования здоровья животного мира и населения, обитающего на загрязненных территориях, нормативы предельно допустимых концентраций СОЗ все время корректируются в сторону их уменьшения, поскольку хлорароматические соединения при накоплении в живых организмах способны вызывать канцерогенные, мутагенные и другие тяжелые заболевания. Вследствие трансграничного переноса СОЗ по воздуху, воде и пищевым цепям хлорароматические соединения обнаруживают в тех местах земного шара, где никогда не было размещено никаких видов производств с использованием СОЗ.

Как правило, хлорароматические соединения, находясь в природе, обладают низкой биоразлагаемостью из-за своей гидрофобности. Для бактериальных штаммов, обитающих в природных матрицах и осуществляющих свою деятельность в водных средах, доступными для биодеградации являются полихлорароматические соединения со сравнительно низкой степенью хлорирования (1–3 атома хлора).

Кроме того, среди СОЗ имеются такие соединения, которые являются прекурсорами еще более токсичных продуктов, например, полихлорированные бифенилы (PCBs) являются интермедиатами для образования высокотоксичных полихлордibenзофuranов (PCDFs) и полихлордibenзодиоксинов (PCDDs). Такие процессы могут протекать спонтанно и неконтролируемо при эксплуатации PCBs, их хранении или при попадании PCBs в окружающую среду.

Не менее опасными являются хлорарены, не попавшие в список СОЗ. Среди них особое место занимают трихлорбензолы (TCBs), масштабно использующиеся ранее и сегодня как разбавители красок и теплоносителей, как растворители для синтеза красителей, как обезжикиватели и смазочные материалы и как средства для борьбы с насекомыми. На основании этих фактов можно заключить, что проникновение TCBs в окружающую среду и их аккумуляция в природных матрицах неизбежны.

По своей химической природе TCBs являются прекурсорами более токсичных PCBs, что позволяет выстроить логическую цепочку: TCBs → PCBs → PCDFs и PCDDs, и поэтому мониторинг TCBs в цивилизованных странах обязателен. По данным USEnvironmentalProtectionAgency (EPA), максимальный допустимый уровень загрязнения воды TCBs составляет всего 0,07 мг/л.

Известно, что ароматические углеводороды как класс более стабильны относительно термических воздействий, чем все остальные типы углеводородов. Поэтому разложение ароматических хлорзамещенных углеводородов пиролитическим методом до простых минеральных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.) представляет собой чрезвычайно энергоемкую и практически трудновыполнимую задачу.

Одним из перспективных способов обезвреживания хлорароматических соединений, базирующихся на принципах «зеленой химии», является фотокаталитическое дехлорирование. В этой области значительное число опубликованных работ касается применения катализаторов на основе частиц диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) с различной размерностью. Однако фотокаталитический процесс с использованием  $\text{TiO}_2$  имеет ряд существенных недостатков. Так, ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет 3,0–3,2 эВ, поглощение света  $\text{TiO}_2$  лежит в УФ-области спектра, поэтому эффективность работы фотокатализаторов под действием видимого излучения составляет менее 10 %.

В связи с этим мы предложили низкотемпературный жидкофазный способ фотокаталитического дехлорирования хлораренов с использованием катализатора на основе наноструктурированного  $\text{TiO}_2$ , dopированного полупроводниковыми наночастицами CdS. Нанокристаллическое состояние позволило увеличить удельную поверхность катализатора, а присутствие CdS обеспечило повышение эффективности процесса разделения зарядов. Синтез наноструктурированного композита CdS/ $\text{TiO}_2$  проведен золь-гель методом, в котором реализована идея использования в качестве среды для гидролиза прекурсора  $\text{Ti(OBu)}_4$  стабильного водного коллоидного

раствора наночастиц CdS. При этом наночастицы CdS играли роль центров кристаллизации  $\text{TiO}_2$ , и образование золя  $\text{TiO}_2$  происходило, минуя стадию гелеобразования. Матрица  $\text{TiO}_2$ , полученная в ходе золь-гель процесса, является аморфной с нанокристаллической фазой анатаза, доля которой зависит от скорости гидролиза  $\text{Ti(OBu)}_4$ . Количество наночастиц CdS, образовавшихся в коллоидном растворе и участвующих в сенсибилизации матрицы  $\text{TiO}_2$ , определяется начальным мольным соотношением  $\text{CdS}:\text{Ti(OBu)}_4$ . Комплексный анализ данных по рентгеновской дифракции, оптическому поглощению, электронно-микроскопических и химических исследований доказал создание наноструктурированного композита  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  с массовой долей CdS, не превышающей 3 %.

В качестве модельного соединения для реакции фотокатализического дехлорирования был выбран 1, 2, 4-трихлорбензол (1, 2, 4-TCB), поскольку это соединение является наиболее востребованным среди TCBs: около 93 % 1, 2, 4-TCB поступает в окружающую среду со сточными водами. Попадая в окружающую среду, 1, 2, 4-TCB неизбежно подвергается воздействию многих естественных факторов, в том числе влиянию влажности и солнечного света. В представленном исследовании для оценки возможности применения метода фотокатализического дехлорирования для обезвреживания 1, 2, 4-TCB мы попытались смоделировать разложение 1, 2, 4-TCB в условиях, приближенных к природным, используя водно-спиртовую среду и УФ-облучение. Для этого провели серию экспериментов. В кварцевый реактор, снабженный обратным водяным холодильником и компрессором для аэрации, вносили раствор 1, 2, 4-TCB в метаноле MeOH, далее добавляли навеску катализатора. Облучение продолжали в течение заданного промежутка времени при комнатной температуре и атмосферном давлении, при длине волны  $\lambda_{\max} = 240\text{--}320$  нм и величине лучистого потока при  $\lambda_{\max} = 24,6$  Вт. По окончании процесса фотокатализического дехлорирования (ФКДХ) реакционную смесь анализировали методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). На рис.1 представлены количественные результаты конверсии 1, 2, 4-TCB в результате ФКДХ. Уже через 7,5 ч облучения очевидно, что величина конверсии хлорарена максимальна именно в присутствии композита  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ .

По результатам ГХ-МС установлено, что основными продуктами фотолитической деструкции 1, 2, 4-TCB являются хлорбензол (CB), м-, п- и о-дихлорбензолы (DCB), дихлорбензиловый спирт (DCBA) и конгнегеры PCBs (схема 1).

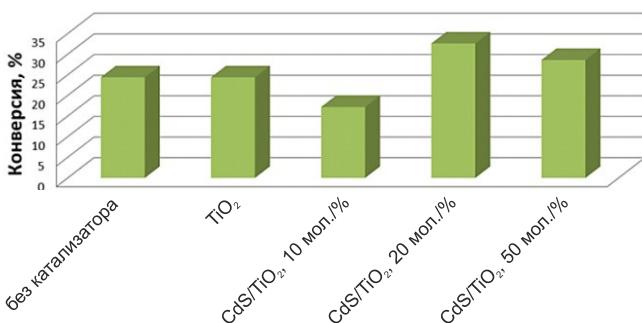


Рис. 1. Количественные результаты жидкофазного дехлорирования ароматического соединения 1,2,4-TCB в отсутствии какого-либо катализатора, а также при использовании несенсибилизированного  $\text{TiO}_2$  и наноструктурированного композита  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ , взятого в различных количествах. Процесс дехлорирования проводили в течение 7,5 ч

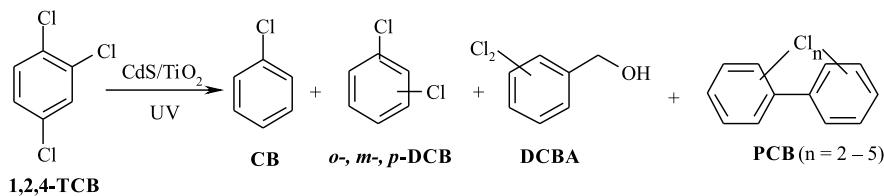


Схема 1. Основные продукты фотолиза 1, 2, 4-TCB

Фотолиз 1, 2, 4-TCB в течение 7,5 ч без катализатора протекает с конверсией хлорароматического субстрата в 24,4 % (рис. 1).

Как правило, при фотолизе хлораренов в среде неполярных растворителей основным процессом является гомолитический разрыв связи C–Cl. В полярных растворителях, к которым относится использованный нами MeOH с содержанием воды, кроме радикалов, могут формироваться и ионные частицы. Суммируя данные многочисленных исследований, было установлено, что наиболее вероятными процессами фотолиза хлораренов в полярных средах являются: гидродехлорирование (восстановление) в результате переноса электрона к субстрату, окисление за счет переноса электрона от субстрата, образование радикальных частиц вследствие гомолитического разрыва химической связи и образование катион-анионной пары за счет гетеролитического разрыва химической связи.

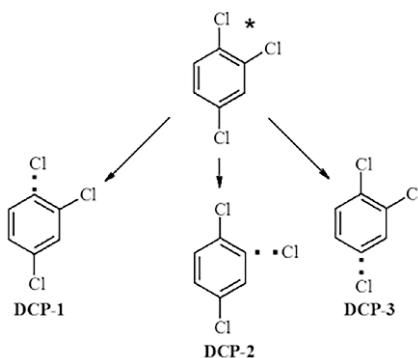
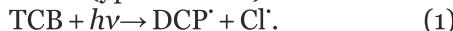


Схема 2. Первичные фотохимические реакции 1, 2, 4-TCB

Поглощая УФ свет, молекулы 1, 2, 4-TCB из основного синглетного состояния переходят в триплетное: 1, 2, 4-TCB → 1, 2, 4-TCB\*, для которого главным фотолитическим процессом является гомолитический разрыв связи C–Cl (уравнение 1):



При этом идет образование трех видов дихлорфенильного радикала DCP· и радикала Cl· (схема 2), находящихся в клетке растворителя.

Сравнивая выходы *m*-, *n*- и *o*-DCB после фотолиза 1, 2, 4-TCB (рис. 2), можно предположить, что в рассматриваемых условиях наиболее стабильным и долгоживущим является радикал DCP-2, поскольку именно из него далее образуется *n*-ДХБ, вносящий основной вклад в продукты фотолиза.

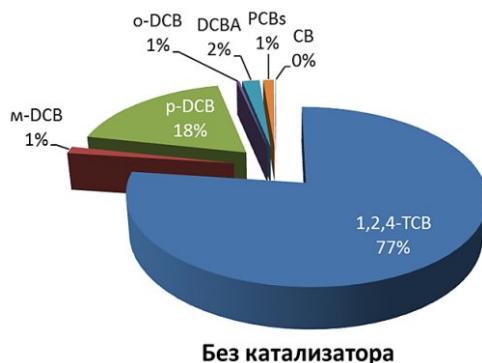
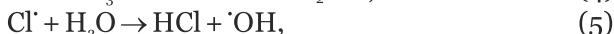
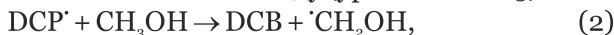


Рис. 2. Идентифицированные продукты фотодеградации 1, 2, 4-TCB после 7,5 ч облучения в отсутствии катализатора

Для образования трех изомеров DCB необходима диффузия образовавшихся радикалов из клетки растворителя. При этом происходит столкновение (взаимодействие) DCP<sup>·</sup> и Cl<sup>·</sup> с молекулами растворителя, в результате которого осуществляется перенос электрона с радикалов на MeOH или воду (уравнения 2–5):



Как следует из уравнений 2, 3, взаимодействия DCP<sup>·</sup> с молекулами растворителей благополучно заканчиваются образованием изомеров DCB и генерированием радикалов ·CH<sub>2</sub>OH и ·OH. Рекомбинация ·CH<sub>2</sub>OH и DCP<sup>·</sup> объясняет образование DCBA по уравнению 6:



и его присутствие в конечных смесях в виде одного из трех возможных изомеров: 2, 4-, 2, 5- или 3, 4-DCBA. Идентифицировать конкретный изомер DCBA с указанием расположения атомов хлора в ароматическом цикле в условиях масс-спектрометрической фрагментации (70 эВ) не представляется возможным.

В отсутствии внешнего источника водорода растворитель MeOH является единственным источником радикалов H<sup>·</sup>, которые образуются по уравнению (7) в результате разрыва связи C–H:



Предпочтительность разрыва связи C–H в MeOH обосновывается следующими критериями:

- энергии связей C–H и C–O являются приблизительно одинаковыми и меньшими по сравнению с энергией связи O–H;

- в продуктах фотолиза не обнаружены арены с метильными (CH<sub>3</sub>) заместителями, что исключает гомолиз связи C–O;

- предпосылкой для образования DCBA является только гомолитический разрыв связи C–H в спирте (уравнения 2, 4).

В то же время отсутствие в продуктах фотолиза дихлорфенолов как результатов рекомбинации DCP<sup>·</sup> и ·OH дает нам возможность пренебречь процессами, представленными в уравнениях 3, 5. Кроме того, по результатам ГХ-МС установлено отсутствие в продуктах таких производных, как дихлоранизолы, что полностью отвергает альтернативный возможный процесс образования катион-анионной пары за счет гетеролитического разрыва химической связи в исходном 1, 2, 4-TCB (схема 3).

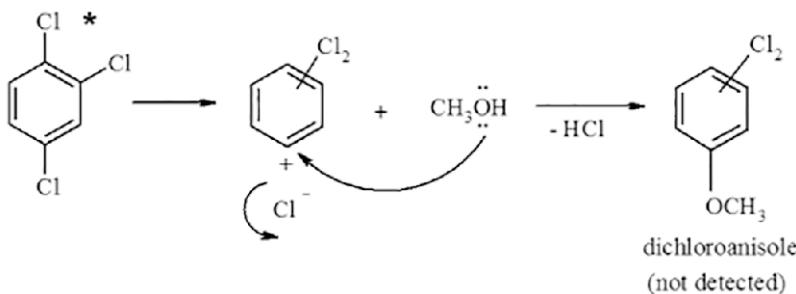


Схема 3. Образование дихлоранизолов в результате гетеролитического разрыва связи C–Cl в 1, 2, 4-TCB

Действительно, в условиях фотолиза преимущественное образование алкокси- и гидроксипроизводных хлораренов осуществляется по радикально-цепному механизму в присутствии щелочи. В нашем эксперименте щелочь или какой-либо другой основный реагент не использовались, а измеренные после каждого фотолитического процесса значения pH находились в области ниже 1. Такая сильнокислотная среда обеспечивается благодаря образованию хлороводорода (HCl) по уравнению 4.

Отметим, что принудительная периодическая аэрация раствора хлорарена в водном MeOH не способствовала более глубоким окислительным процессам исходного 1, 2, 4-TCB, что подтверждается отсутствием в продуктах фотолиза соединений с HO-, –C=O и C –O–C- группами.

Таким образом, образование DCB как основных продуктов фотолиза 1, 2, 4-TCB объясняется взаимодействием DCP<sup>·</sup> с радикалами H<sup>·</sup>, источником которых является MeOH (уравнение 8):



Конкурирующим направлением фотолиза является стадия образования молекул PCBs, представляющих собой димеры/эксимеры. Среди зарегистрированных PCBs идентифицированы дихлорбифенилы (PCB 13, PCB 15, PCB 16), трихлорбифенилы (PCB 28, PCB 31, PCB 35), тетрахлорбифенилы (PCB 44, PCB 49, PCB 52, PCB 70, PCB 77) и пентахлорбифенилы (PCB 91, PCB 92, PCB 95, PCB 99, PCB 101, PCB 110). Для идентификации использованы литературные данные по анализу PCBs, в которых указывается порядок удерживания конгенеров и базы данных масс-спектров.

Различное количество атомов хлора в PCBs объясняется димеризацией разного вида радикалов. Формально трихлорбифенилы являются

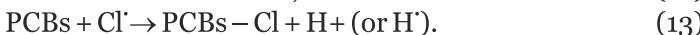
ся результатом рекомбинации одного DCP<sup>·</sup> и одного CP<sup>·</sup> (уравнение 9), образованного из DCB по уравнению 10:



Тетрахлорбифенилы образуются благодаря рекомбинации двух DCP<sup>·</sup>радикалов (уравнение 11):



Также можно предположить, что вновь фотолитически образованные PCBs способны подвергаться последующей фотодеградации аналогично 1,2,4-TCB, теряя Cl<sup>·</sup> (уравнение 12) или присоединения Cl<sup>·</sup> (уравнение 13):



Выброс водорода в виде радикала или катиона является дополнительным шансом для образования HCl.

Существование СВ в продуктах фотолиза объясняется продолжением фотолиза изомеров DCB, когда из них образуется хлорфенильный радикал (CP<sup>·</sup>) аналогично схеме 2 (см. уравнение 1), а затем осуществляется перенос электрона с CP<sup>·</sup> на MeOH (см. уравнение 2), и в продуктах фотолиза появляется СВ (уравнение 14):



Но тогда, очевидно, уровни СВ во всех экспериментах были бы соизмеримыми. Фактически количественный вклад СВ повышается, а вклад PCBs снижается, что позволяет предположить еще один процесс, альтернативно протекающий при фотолизе. Это гидрогенолиз простой связи C–C в образовавшихся PCBs. Обычно гидрогенолиз хлораренов может быть осуществлен термическим, химическим или катализитическим способом в сравнительно мягких условиях. Предположительно образование СВ из PCBs можно представить схемой 4.

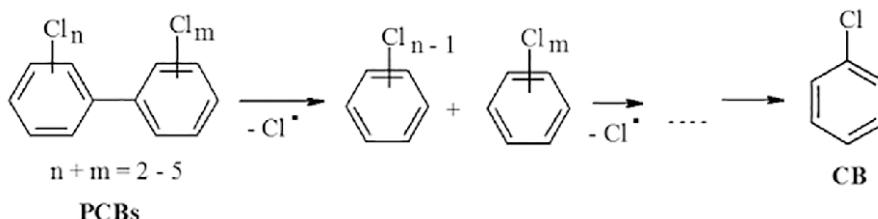


Схема 4. Гидрогенолиз простой C–C-связи в PCBs

Необходимо заметить, что решающее значение для гидрогенолиза простой С–С-связи в PCBs имеет расположение атомов хлора в двух ароматических циклах, и поэтому не каждый из образовавшихся в ходе фотолиза PCBs подвержен этому процессу. Кроме того, основываясь на схеме 4, можно заключить, что в результате гидрогенолиза С–С-связи в PCBs возможно образование три- и дихлорбензолов, которые могут вносить свои количественные вклады в продукты фотолиза 1,2,4-TCB, то есть присутствие CB, DCB и 1, 2, 4-TCB в конечных смесях складывается из двух процессов – непосредственно фотолиза 1, 2, 4-TCB с образованием продуктов по схеме 2 и гидрогенолиза простой С–С-связи в PCBs – по схеме 4.

Экспериментально обнаружено, что фотолиз 1, 2, 4-TCB в отсутствии катализатора и при использовании несенсибилизированного TiO<sub>2</sub> (рис. 1) протекает с одинаковой конверсией в 24,4 %. Продукты конверсии 1, 2, 4-TCB, полученные при участии радикалов H· (CB и DCB) в отсутствии катализатора (рис. 2), составляют 80 %, а при использовании несенсибилизированного TiO<sub>2</sub> – 72 % (рис. 3). При этом суммарная доля DCBA и PCBs составляет 12 и 19 % соответственно. Другими словами, сравнительный анализ результатов фотолиза в присутствии TiO<sub>2</sub> и без него в течение 7,5 ч показывает, что TiO<sub>2</sub> не оказывает влияния ни на величину суммарной конверсии 1, 2, 4-TCB (рис. 1), ни на качественный состав продуктов фотолиза (рис. 2 и 3), представленного на схеме 1. Следовательно, TiO<sub>2</sub> не является катализатором этого процесса. Однако присутствие TiO<sub>2</sub> незначительно меняет относительный количественный состав продуктов фотолиза: вклады CB, *m*-DCB, *p*-DCB и *o*-DCB снижаются, а количества DCBA и PCBs возрастают (рис. 3).

Таким образом, использование TiO<sub>2</sub> лишь уменьшает относительный выход тех продуктов фотолиза 1, 2, 4-TCB, образование которых идет с непосредственным участием радикалов H· и Cl·. Это позволяет предположить наличие еще одного механизма образования HCl – ионного. Вероятно, что TiO<sub>2</sub> участвует в процессе выведения H· и Cl· из зоны фотолиза и делает наиболее вероятными направления, представленные уравнениями 6, 9 и 11.

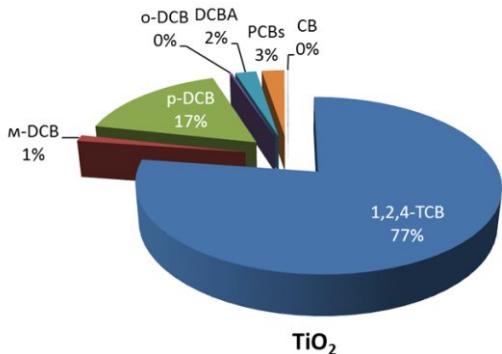
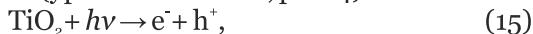


Рис. 3. Идентифицированные продукты фотодеградации 1, 2, 4-TCB после 7,5 ч облучения в присутствии несенсибилизированного  $\text{TiO}_2$

Под действием УФ-излучения происходит переход электрона в зону проводимости  $\text{TiO}_2$  с последующим образованием дырки в валентной зоне (уравнение 15). На сильно развитой поверхности нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  идет адсорбция радикалов  $\text{H}^\cdot$  и  $\text{Cl}^\cdot$ , и при участии образовавшихся электронов и дырок происходит образование ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  (уравнения 16–18, рис. 4):



Процесс, реализуемый по уравнению 18, объясняет уменьшение относительного количества DCB и CB в продуктах фотолиза.

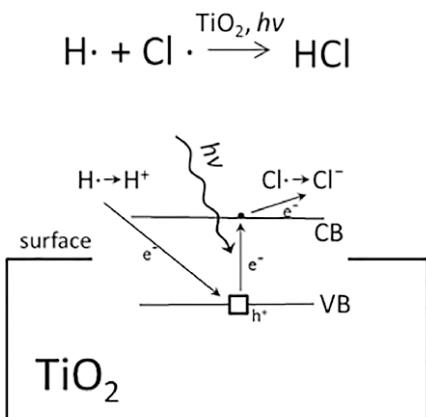


Рис. 4. Адсорбция радикалов  $\text{H}^\cdot$  и  $\text{Cl}^\cdot$  на сильно развитой поверхности нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  и ионный механизм образования  $\text{HCl}$  при УФ-облучении

После 7,5 ч фотодеградации 1, 2, 4-TCB в присутствии композита CdS/TiO<sub>2</sub>, внесенного в количестве 10 мол.% (содержание CdS в реакционной смеси составило около 0,01 мол.%), соотношение между продуктами дехлорирования (рис. 5), полученными при участии радикалов Н<sup>·</sup> (CB и DCB) и без их участия (DCBA и PCBs), такое же, как и в присутствии нанокристаллического TiO<sub>2</sub>, т. е. 74 и 19 % (рис. 3).

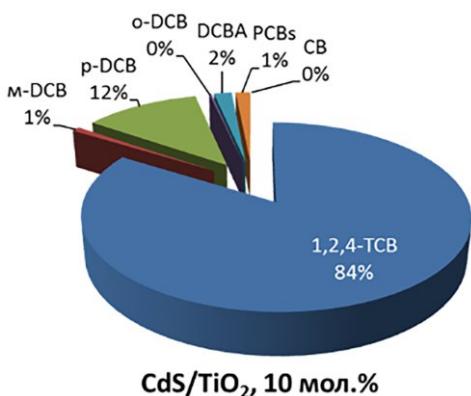


Рис. 5. Идентифицированные продукты фотодеградации 1, 2, 4-TCB после 7,5 ч облучения в присутствии наноструктурированного композита CdS/TiO<sub>2</sub>, внесенного в количестве 10 мол.%. Содержание наночастиц CdS в композите составило около 1 %.

Вероятно, что описанный выше механизм взаимодействия Н<sup>·</sup> и Cl<sup>·</sup> с поверхностью TiO<sub>2</sub> (рис. 4) также имеет место. Однако присутствие композита CdS/TiO<sub>2</sub> резко изменяет величину конверсии 1, 2, 4-TCB, снижая ее более чем на треть, до 17,2 % (рис. 5). Уменьшение конверсии происходит в основном за счет снижения доли p-DCB и отсутствия CB в продуктах фотолиза. Это обусловлено сокращением выхода продуктов всех реакций с участием радикалов DCP<sup>·</sup>. Уменьшение количества DCB предположительно связано с адсорбцией DCP<sup>·</sup> на поверхностных атомах Cd.

Поверхность наночастицы CdS завершается атомами металла. Находясь на поверхности, атомы Cd имеют нескомпенсированные связи с одним неспаренным электроном. В таком состоянии атом Cd обладает определенной химической активностью, позволяющей ему отдавать и принимать электроны. Например, DCP<sup>·</sup> сорбируется на поверхности CdS/TiO<sub>2</sub>, при этом образуется координационная связь Cd-DCP, и атом Cd завершает свою внешнюю электронную оболочку (рис. 6).

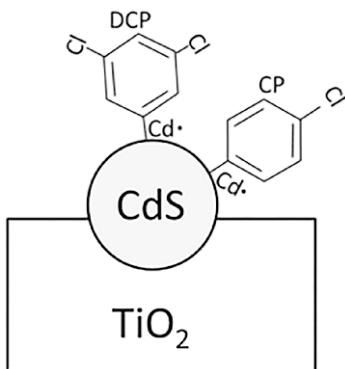
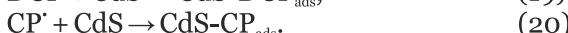


Рис. 6. Адсорбция радикалов DCP<sup>·</sup> и CP<sup>·</sup> на поверхности композита CdS/TiO<sub>2</sub> за счет образования координационных связей Cd-DCP и Cd-CP

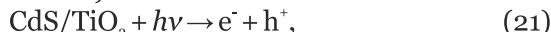
Отсутствие СВ среди продуктов фотолиза 1, 2, 4-TCB указывает на полную адсорбцию радикалов СР<sup>·</sup> на поверхности катализатора, что приводит к подавлению процесса из уравнения 14 за счет протекания альтернативных реакционных путей по уравнениям 19 и 20:



Суммарно в присутствии композита CdS/TiO<sub>2</sub> (10 мол.%) реакции из уравнений 2, 3, 6, 8, 9, 11 и 14 являются нерезультивативными за счет процессов адсорбции DCP<sup>·</sup> и CP<sup>·</sup> (уравнения 19, 20), что приводит к снижению конверсии 1, 2, 4-TCB.

При введении композита CdS/TiO<sub>2</sub> 20 мол.% (общее содержание CdS в реакционной смеси около 0,02 мол.%) величина конверсии 1, 2, 4-TCB вырастает более чем на треть – до 32,6 % (рис.1), т. е. в присутствии 20 мол.% CdS/TiO<sub>2</sub> имеет место фотокаталитический процесс.

Как показано выше, TiO<sub>2</sub> не является катализатором процесса фотолиза в выбранных условиях (рис. 1). Этот результат делает нерелевантной стандартную схему катализа, в которой взаимодействие фотона с матрицей порождает электроны и дырки (см. уравнение 15). Соответственно, не релевантна и расширенная схема (уравнение 21):



в которой фотон приводит к формированию в CdS экситонной пары с последующим перетеканием электрона в зону проводимости TiO<sub>2</sub>. Рассмотрим предположительный механизм влияния CdS/TiO<sub>2</sub> на фотодеградацию 1, 2, 4-TCB.

Количественное соотношение между продуктами реакции фотолиза 1, 2, 4-TCB после 7,5 ч облучения, полученными при участии Н<sup>+</sup> (СВ

и DCB) и без участия H<sup>·</sup> (DCBA и PCBs), равно 7,5 : 1 (83 и 11 % соответственно) (рис. 7), что свидетельствует о сильном преимуществе протекания реакций с участием H<sup>·</sup>. При увеличении доли композита CdS/TiO<sub>2</sub> до 20 мол.% и, соответственно, количества CdS доля адсорбированных на поверхностных атомах Cd радикалов DCP<sup>·</sup> и CP<sup>·</sup> также возрастает (уравнения 20, 21).

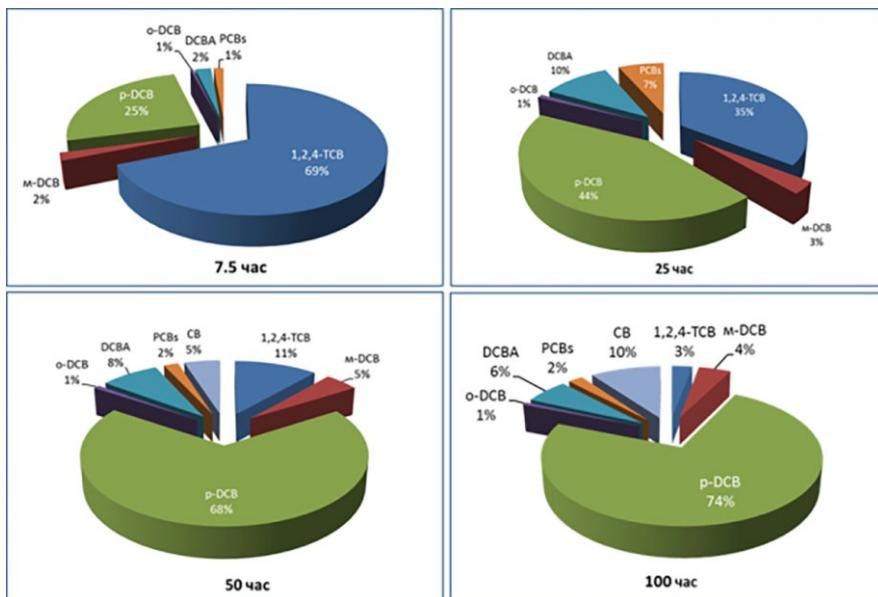
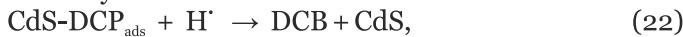


Рис. 7. Идентифицированные продукты фотокаталитического дехлорирования 1, 2, 4-TCB в присутствии катализатора на основе наноструктурированного композита CdS/TiO<sub>2</sub> в зависимости от времени облучения. Количество катализатора составляло 20 мол.%. Содержание CdS в композите около 1 %

Однако экспериментально установленный факт возрастания конверсии 1, 2, 4-TCB за счет увеличения выхода продуктов CB и DCB позволяет заключить, что в присутствии 20 мол.% CdS/TiO<sub>2</sub> процессы вывода радикалов H<sup>·</sup> из зоны реакции и образования ионов H<sup>+</sup> (уравнения 15–18) становятся менее энергетически выгодными, а более выгодными являются процессы прямого взаимодействия H<sup>·</sup> с адсорбированными DCP<sup>·</sup> и CP<sup>·</sup> (уравнения 22, 23) с последующей десорбией молекул DCB и CB:





Увеличение количества DCBA также можно объяснить подавлением процессов из уравнений 15–18. Теперь радикалы  $\text{Cl}^{\cdot}$  преимущественно участвуют в образовании  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  (уравнение 4) и, как следствие, повышают выход DCBA (уравнение 6).

Таким образом, увеличение количества композита  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  до 20 мол.% повышает глубину протекания реакции фотолиза 1, 2, 4-TCB за счет появления дополнительных поверхностных реакций между адсорбированными на  $\text{CdSDCP}^{\cdot}$ ,  $\text{CP}^{\cdot}$  и  $\text{H}^{\cdot}$  (рис. 8).

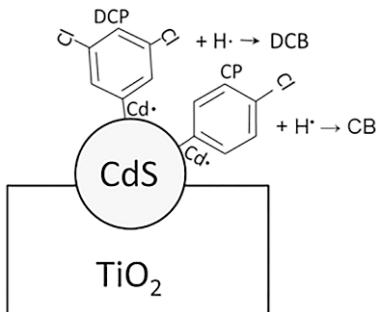


Рис. 8. Дополнительные реакции образования DCB и CB, протекающие на поверхности композита  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$

Значительное увеличение количества композита  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  от 20 до 50 мол.% не приводит к существенному изменению доли конверсии 1, 2, 4-TCB при 7,5 ч фотолиза (рис. 1). Однако соотношение между продуктами реакции фотолиза 1, 2, 4-TCB, полученными при участии  $\text{H}^{\cdot}$  (CB и DCB) и без участия  $\text{H}^{\cdot}$  (DCBA и PCBs), равно 84 и 10 % (рис. 9), что свидетельствует об установлении определенного баланса между процессами из уравнений 15–18, 19, 20, 22 и 23.

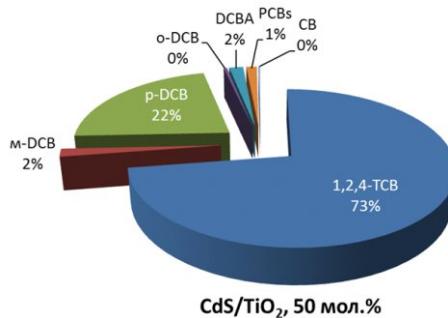


Рис. 9. Идентифицированные продукты фотодеградации 1, 2, 4-TCB после 7,5 ч облучения в присутствии наноструктурированного композита  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ , внесенного в количестве 50 мол.%. Содержание наночастиц CdS в композите составило около 1%

Увеличение времени фотолиза 1, 2, 4-TCB с 7,5 до 25 ч приводит к значительному повышению конверсии субстрата до 67,4 % (рис. 10).

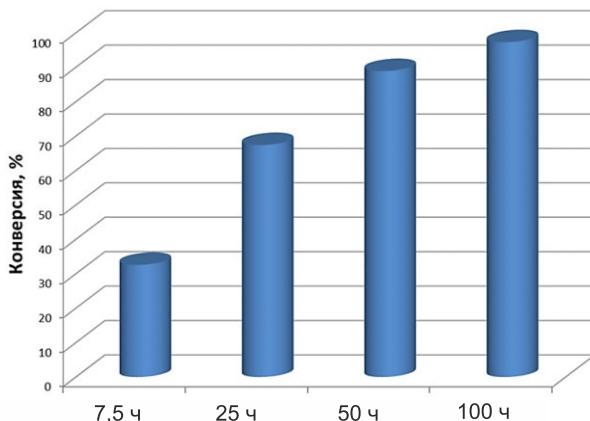


Рис. 10. Количественные результаты жидкофазного дехлорирования ароматического соединения 1, 2, 4-TCB в зависимости от времени облучения при использовании наноструктурированного композита CdS/TiO<sub>2</sub>, взятого в количестве 20 мол.%

Основной вклад в продукты фотолиза вносит *p*-DCB. Кроме того, наблюдается увеличение содержания DCBA и PCBs (рис. 7). Вероятно, это связано с увеличением в растворе количества HCl, что приводит к еще большему снижению pH реакционной массы. Образовавшаяся сильнокислая среда способствует разложению CdS, что подавляет процессы по уравнениям 19 и 20. Фактически в данном случае вместо композитного катализатора CdS/TiO<sub>2</sub> в зоне фотолиза находится только TiO<sub>2</sub>, который, как было установлено, не является катализатором процесса. Как и следовало ожидать, количественный вклад DCBA и PCBs в продукты фотолиза 1, 2, 4-TCB является высоким.

За 50 и 100 ч фотолиза 1, 2, 4-TCB в присутствии 20 мол.% CdS/TiO<sub>2</sub> хлорарен трансформируется на 88,9 и 97,3 % соответственно (рис.10). При этом в продуктах фотолиза происходит увеличение количества *m*- и *p*-DCB и уменьшение концентрации PCBs (рис. 7). В обоих случаях наблюдается существенное повышение количества хлорбензола (СВ) до 4,78 и 9,27 % за счет более глубокого процесса дехлорирования DCB под продолжительным воздействием УФ-излучения. Вторым вероятностным направлением, связанным с повышением

доля СВ в продуктах фотолиза, является гидрогенолиз простой С–С-связи в PCBs (схема 4) с последующим дехлорированием образовавшихся хлораренов, что также связано с увеличением времени фотолиза.

Фактически результаты фотолиза 1,2,4-TCB за 50 и 100 ч – всего лишь отражение энергетического воздействия на хлорарен и не имеют отношения к катализируемым процессам.

## **ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССАХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И РАДИОНУКЛИДОВ**

Волков И. В., Поляков Е. В.

За последние десятилетия выяснилось, что гуминовые кислоты – природные органические соединения – эффективно переносят не только сложные органические молекулы, но и ионы радиоактивных элементов. Принимая во внимание этот факт, авторами предложена технология сорбционной очистки, которая может применяться для реабилитации химически и радиоактивно загрязненных природных сред. В основу технологии положено использование гуминовых кислот, выполняющих роль естественных детоксикантов в различных экосистемах.

Гуминовые вещества – природные комплексы органических соединений, образующиеся при разложении остатков растений и животных. Они повсеместно встречаются в почве, донных отложениях, грунтовых и поверхностных водах. Гуминовые кислоты (ГК) являются важнейшей частью гуминовых веществ и отличаются тем, что при небольшом изменении состава раствора (например, при подкислении до pH 3) они из высокомолекулярных полимерных соединений становятся коллоидами, которые постепенно укрупняются за счет объединения друг с другом, образуя осадок. При этом они способны захватывать ненужные для экосистемы элементы.

Традиционные методы дезактивации поверхностей и очистки водных растворов рассчитаны в основном на производственные условия. Они включают в себя механические (струя газов, воздуха, воды и водных растворов реагентов под высоким давлением) и химические реагенты (синтетические комплексоны, растворы сильных окислителей, минеральных кислот и щелочей, сжиженный и сверхкритический углекислый газ в сочетании с комплексонами), неорганические или органические сорбенты, которые негативно воздействуют на окружающую среду. При этом ГК представляют собой природно-совместимые многофункциональные полиамфолиты (комплексообразователи, сорбенты, осадители), необходимые и потому быстроусваиваемые почвами, биотой. Потребительские

свойства ГК, их получение и состав продуктов их термоокисления полностью соответствуют требованиям «зеленой химии» – идеологии уменьшения или исключения использования и образования вредных веществ в химических технологиях. Данные требования не предполагают использование искусственных и выделение побочных продуктов в окружающую среду (если эти продукты выделяются, они должны быть родственны тем, что уже находятся в природной среде). Таким образом, идея применения ГК в качестве природных аналогов сорбентов и комплексообразователей делает технологический процесс очистки в целом экологически приемлемым.

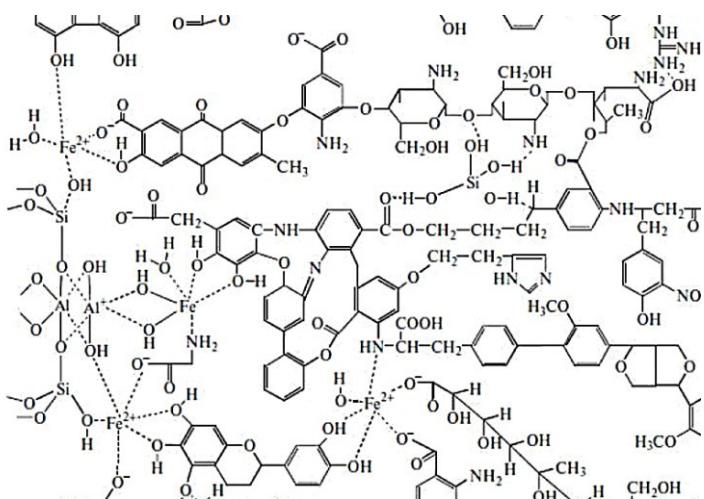


Рис. 1. Фрагмент структуры ГК по Клейнхемпелю

Ранее исследователей ГК интересовало прежде всего, как макромолекула взаимодействует с ионом в растворе (традиционный подход к комплексообразованию) и с твердой фазой, где она ведет себя как лиганд, координирующийся на поверхностные OH-группы. Например, на рис. 1 приведен фрагмент структуры ГК по Клейнхемпелю, на котором показан способ прикрепления макромолекулы к поверхности алюмосиликатных минералов. Однако для физико-химического обоснования возможностей использования ГК в технологических процессах очистки водных сред и дезактивации поверхностей материалов этого недостаточно. Поэтому данное исследование началось с нового подхода, в котором было предложено выяснить, возможно ли

более глубокое взаимодействие, которое приводит к тому, что координированные ионы отрываются с поверхности в виде комплекса макромолекул (ГК-ОН-Al-Si-Металл) и уходят в раствор. Действительно, роль комплексообразования ионов микроэлементов с ГК в физико-химической устойчивости минеральных твердых веществ в водных средах оказалась недооценена, а в научной литературе не было ответов на вопросы: чем завершается сорбция ГК поверхностью минералов и возможно ли растворение минералов под действием ГК?

Для ответа на эти вопросы было изучено взаимодействие растворов ГК с неорганическими минеральными фазами за счет комплексообразования на примере ортофосфатов редкоземельных элементов со структурой монацита.

Установлено, что появление в контактирующем с твердой фазой растворе водорастворимых гуминовых кислот резко изменяет уровень ее растворения. На рис. 2 приведено типичное соотношение концентрации химических элементов в природной воде с концентрацией гуминовых кислот 900 мг/л и в том же растворе после его контакта с навеской монацита в течение 15 дней. Видно, что содержание тяжелых *d*- и *f*-элементов возрастает на порядки величины. Роль комплексообразования в увеличении растворимости монацита в присутствии ГК видна также из сопоставления концентрационных зависимостей от pH-систем, в которых электролитом являются ГК и хлорид натрия соответственно (рис. 2).

Учитывая установленные взаимодействия гуматных растворов с неорганическими минеральными фазами за счет явления комплексообразования, было предложено в основе одного из вариантов применения ГК использовать упомянутое выше свойство протонирования, которое приводит к выделению осадка ГК в области pH 2,0–3,5. При этом химические элементы сорбируются твердой фазой ГК и сопровождают гуминовые кислоты при их выделении из водного раствора или экстракционном переносе (например, в изобутиловый спирт). Так, на примере природной минеральной воды с высоким (800–1 000 мг/л) уровнем природных ГК выполнено исследование условий выделения ГК и гуматных комплексов микроэлементов методом коллоидно-химической экстракции. Показано, что значительная доля (от 10 до 99 мол. %) химических элементов в природных гуматных растворах связана с ГК в форме коллоидных частиц, способных экстрагироваться высшими спиртами. Предложенная техника сорбции-соосаждения, когда вслед за гидролитическим осаждением ГК в кислой среде проводится ее экстракция из водной фазы в органическую, показывает, что при низких концентрациях ГК являются

эффективным сорбентом коллективного действия. При этом обнаружена также избирательность образования прочных ГК-комплексов с отдельными ионами. Например, при молярном соотношении  $\text{Ca/Sr} \sim 100$  в растворе коэффициент распределения Sr (II) составляет 4 000–8 000 мл/г.

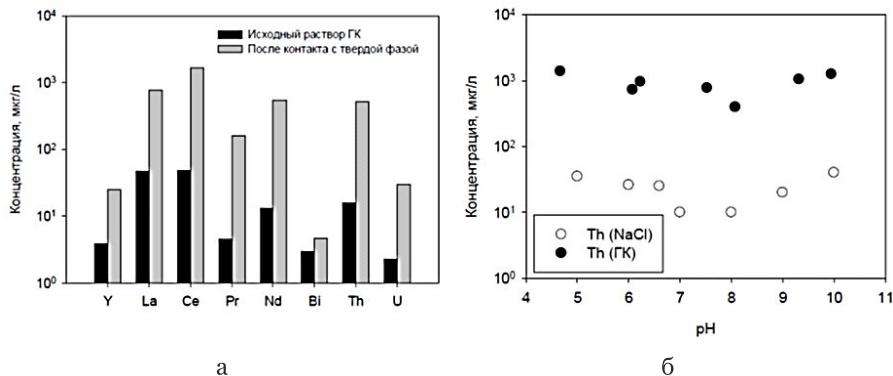


Рис. 2. а – содержание элементов в образце природной воды с концентрацией гуминовых кислот 900 мг/л и в той же воде после 15 суток контакта с навеской монацита. Масса навески монацита 50,0 мг, объем раствора – 10,0 мл, pH 8,5.  
б – прирост концентрации Th(IV) над фоном за счет растворения монацита в растворе 0,1 моль/л NaCl и растворе ГК 1 г/л в зависимости от pH.  
Температура растворов 23 °С

В другом технологическом варианте использования ГК предполагается, что проблему загрязнения воды и почвы радионуклидами (цезий, уран, стронций) можно решить с применением определенных сочетаний суспензий специально подобранных сорбентов в присутствии ГК. Необходимо это для того, чтобы предотвратить дальнейший транспорт десорбированного гуматного комплекса микроэлемента-загрязнителя и тем самым остановить заражение. Ввиду того, что каждый сорбент нацелен на один или небольшую группу ионов, ведется поиск таких комбинаций «ГК – сорбент», в которых сорбционные свойства обеих составляющих будут усиливать друг друга. В качестве примера таких материалов можно привести сорбенты на основе цианоферратов переходных металлов (берлинская лазурь), обладающие высоким сродством к радионуклидам цезия  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . Ранее свойства сорбентов этого класса были изучены лишь в отношении водных растворов минеральных кислот, влияние природного органического вещества, в частности ГК, практически не исследовано. Теперь же на примере сорбции группы микроэлементов циано-

ферратом (II) железа в присутствии ГК показано резкое увеличение (по сравнению с нулевой концентрацией ГК) коэффициентов распределения для 2,3-зарядных катионов (Sr, Co, Mn, Al, Cr) и урана. При этом ухудшается сорбция ионов Cs, La, Ce, Th (рис. 3).

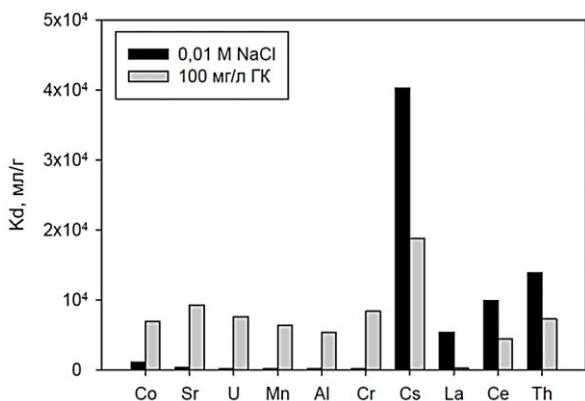


Рис. 3. Изменение коэффициентов распределения ( $K_d$ ) для микроэлементов в системе  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 - \text{ГК}$  (по сравнению с раствором – 0,01 моль/л  $\text{NaCl}$ ), полученное в экспериментах (статика сорбции) при температуре 23 °С. Присутствие ГК увеличивает  $K_d$  для нецелевых элементов: Co(II), Sr(II), U(VI) и др. Исключение – La(III), Ce(III), Th(IV)

Это указывает на то, что для части ионов в сорбционном процессе участвуют их гуматные комплексы, сорбционное средство которых к цианоферрату гораздо выше средства простых аква-ионов. Поэтому данная система может быть использована для принудительного удаления большинства микроэлементов, включая ионы Cs (I), Sr (II), Co (III), Mn (II), Al (III), Th (IV), U (VI) из водных растворов, с поверхности и из объема различных материалов, например, с целью дезактивации, а сорбент в присутствии ГК приобретает свойства сорбента коллективного действия. На это свойство ГК ранее не обращали внимания.

Однако другие сорбенты, используемые в области дезактивации радиоактивных растворов, проявляют обратный эффект в сочетании с ГК. К таким относятся, например, силикатные материалы на основе  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – известные сорбенты коллективного действия, обладающие высокими  $K_d (>10^5 \text{ мл/г})$  для ионов Cs (I), Sr (II), U (VI), Pu (VI). Показано, что взаимодействие ГК с сорбируемыми катионами в растворе и с поверхностью сорбента может изменять характер сорбционного процесса, установленный ранее для сорбентов на основе силикатов

кальция. Следствием этого является уменьшение более чем на порядок величины сродства двухкальциевого силиката к катионам La (III), Th (IV) при их сорбции из речной воды (рис. 4).

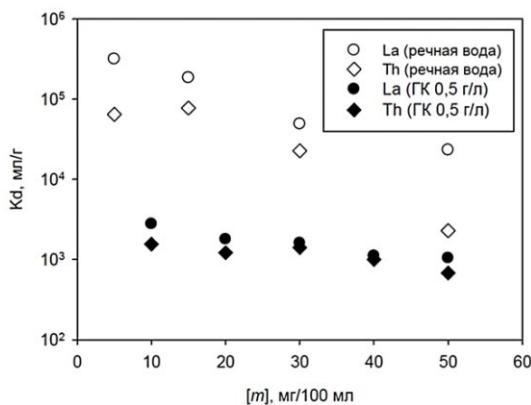


Рис. 4. Коэффициенты распределения ( $K_d$ ) микроэлементов La (III) и Th (IV) в системе  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – ГК, полученные при различной концентрации сорбента. Присутствие ГК в растворе на 1–2 порядка понижает сорбционное сродство силиката: белые точки – без ГК (речная вода); черные точки – в гуматном растворе (0,5 г/л ГК). Температура растворов 23 °С

Причинами являются реакции комплексообразования ГК с катионами металлов в водной фазе, конкурентные реакции сорбции поверхностью сорбента ГК и труднорастворимых кальциевых гуматных комплексов, приводящие к агрегированию частиц сорбента и уменьшению сорбционного сродства всего сорбционного материала в целом.

Таким образом, исследования физико-химических свойств и реакционной способности гуминовых кислот открывают возможности создания качественно новых технологических методов сорбционной очистки материалов и природных объектов от химически и радиоактивно загрязненных веществ с помощью природных химических реагентов и природно-совместимых процессов комплексообразования, сорбции, соосаждения вредных веществ для их последующей изоляции без ущерба экосистеме.

## **ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛЫ УНОСА МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АЗОТНОЙ ПЛАЗМЫ**

Ермаков А. Н., Авдеева Ю. А., Лужкова И. В., Добринский Э. К.,  
Зайнулин Ю. Г.

Техногенные отходы промышленного производства представляют собой потенциальную опасность для окружающей среды, в том числе и для Уральского региона. В связи с этим нейтрализация и передел в более безопасные формы продуктов, используемых в качестве исходных материалов для инструментальной керамики, является актуальным вопросом экологии и природопользования.

Зола уноса – это специфический минеральный тонкодисперсный материал, размер частиц которого варьируется в пределах 3–315 мкм. По гранулометрическому и фазово-минералогическому составу зола уноса во многом схожа с природным минеральным сырьем на основе кремнезема. По физическому строению зола уноса является бесструктурной, рыхлой, слабосцепментированной массой. При незначительном ветре поднимается в воздух большое количество пылевидных частиц и переносится на большие расстояния. В результате золоотвалы представляют собой источник постоянного загрязнения воздуха, воды, почвы.

В нашей стране, несмотря на перевод предприятий энергетики на природный газ, в огромных количествах скопились золошлаковые отходы тепловых электростанций. Только на металлургических комбинатах Урала и Сибири в отвалах собрано 450 млн тонн металлургических шлаков, а в отвалах ТЭС накоплено более 1,5 млрд тонн золошлаков, которые загрязняют окружающую среду.

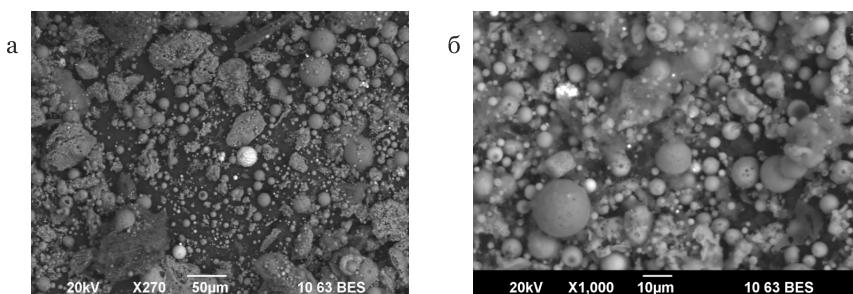
Золошлаковые отходы, получаемые при сжигании угля на Верхнетагильской ГРЭС – филиале ОАО «ОГК-1» (табл. 1), ранее использовались Комбинатом строительных конструкций ВТ ГРЭС в качестве добавок и наполнителей при производстве большого спектра строительных материалов: бетона, цемента, панелей перекрытий и т. д. Также они могут быть использованы при укладке в земляное полотно автомобильных дорог.

**Таблица 1. Химический состав золы  
Верхнетагильской ГРЭС**

Потери при прокалывании, %	Валовое содержание основных элементов (% на прокаленную навеску)						Содержание подвижных элементов		
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Азот, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
								мг/100 г золы	
2,40	48,40	23,40	14,20	4,90	2,90	3,80	следы	23,50	7,00

В представленной работе для утилизации золы уноса был предложен метод плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме с применением переконденсации во вращающемся цилиндре газообразного азота. Скорость процессов кристаллизации достигала 10<sup>5</sup> °С/с. Первичные эксперименты без применения дополнительных азотсодержащих радикалов показали, что процедура переконденсации фактически изменяет только дисперсный состав без изменения фазовых составляющих, которыми являлись кварц SiO<sub>2</sub> и муллит. Далее, с использованием дополнительных радикалов азота в виде порошковой мочевины, вводимой совместно с золой в плазмохимический реактор, в процессе синтеза удалось сформировать порошковые композиции сиалона Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, что подтверждено результатами рентгенографических исследований. Следует отметить, что после процессов разделения переконденсированных дисперсных материалов каждая фракция была подвержена капсулированию парами органики в специальном устройстве, входящем в состав плазмохимической установки, – капсуляторе. Основной целью капсулирования являлось снижение способности к возгоранию всех полученных материалов и возможность их хранения в нормальных условиях.

Переконденсированные фракции золы уноса характеризовались, преимущественно шарообразной формой частиц, как показано на рис.1а, б, в. Измерения среднего размера частиц, показанные на рис. 1г, подтвердили микронный диапазон полученных частиц.



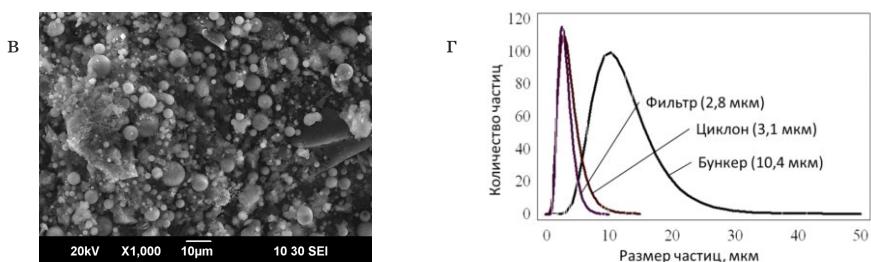


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения муллита и кварца, полученные методом плазменной переконденсации: *а* – из бункера, *б* – из циклона, *в* – из фильтра, *г* – гранулометрический анализ (бункер 10,4 мкм, циклон 3,0 мкм, фильтр 2,7 мкм)

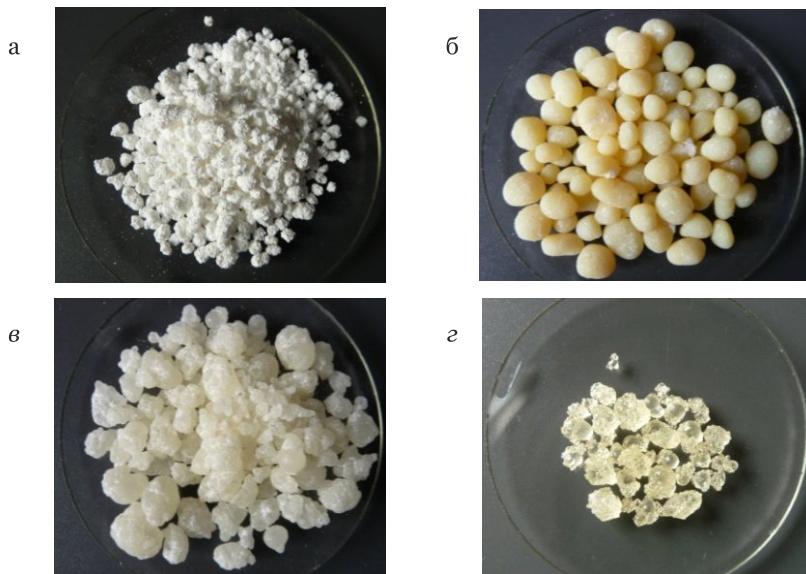
Сиалоновая керамика (оксинитрид алюминия-кремния) – это новейшие материалы, разработанные для применения в качестве технической керамики и принадлежащие к классу нитридов кремния, которые характеризуются уникальным сочетанием высокой твердости по сравнению с обычным нитридом кремния с таким же высоким уровнем прочности, а-сиалоновая фаза обладает высокой твердостью, в то время как  $\beta$ -сиалоновая фаза, как и обычный нитрид кремния, обладает высокой ударной вязкостью.

В качестве сфер применения переконденсированных фракций сиалона  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  можно назвать изготовление инструментальных материалов и покрытий, а также формирование подложек для нанесения полупроводниковых халькогенидных материалов в условиях гидрохимического синтеза, используемых в качестве детекторов различного назначения.

# **ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗЭ**

Широкова А. Г., Пасечник Л. А.

Достоинствами экстракционных материалов в микрокапсулированном виде являются перспективы их использования для извлечения металлов из сложных по химическому составу растворов, трудноочищаемых от взвесей и способных к эмульгированию. Благодаря отсутствию в них токсичных органических разбавителей достигаются полная пожаробезопасность и экологическая инертность процесса, а гранулированная форма экстрагента более удобна в перевозке и хранении. Большим преимуществом перед жидкостной экстракцией в технологическом плане является исключение образования нерасслаивающихся эмульсий, приводящих к потерям дорогостоящих экстрагентов и целевых металлов. Материалы на основе полимерной матрицы не набухают в водно-солевом растворе, их механическая прочность во влажном состоянии такая же, как в сухом.



*д*

Рис. 1. – Фотографии МК с экстрагентами:  
*а* –ди (2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК), *б* – трибутилфосфат (ТБФ),  
*в* – моноэтаноламин (МЭА), *г* – 18-краун-6 (18К6), *д* –дibenzo-18-краун-6 (ДБ18К6)

Микрокапсулированные экстрагенты (МК) представляют собой твердые пористые гранулы из стирол-дивинилбензольного каркаса, содержащие один тип экстрагента или смесь, селективные к определенному иону металла или группе (рис. 1). Индивидуальная гранула состоит из большого количества микроглобул, образующихся в процессе выделения сополимера в отдельную фазу. Размер микроглобул и пространство между ними зависят от состава и количества экстрагента в МК, вида сополимера, а также степени сшивки.

МК имеет высокоразвитую мезо- и макропористую структуру, обеспечивающую высокую скорость диффузии ионов металла вглубь зерна. Механизм переноса вещества связан с перемещением его в порах макропористой стирол-дивинилбензольной основы, которые заполнены комплексообразующим экстрагентом, находящимся в подвижном жидкокапельном состоянии. Такое состояние экстрагента, а также отсутствие химической связи его с матрицей обуславливают улучшенные кинетические характеристики МК по сравнению с ионообменными смолами. Например, по сравнению с жидкостной экстракцией при извлечении ионов металлов отмечается увеличение емкости экстрагента в микрокапсулированном состоянии в 1,5–2 раза в случае использования фосфорсодержащих экстрагентов. Объяснение этому факту было найдено методами молекулярной механики и квантовой химии, которые показали, что поверхность матрицы может изменять соотношение между высоко- и низкополярными конформерами ТБФ, стабилизируя на своей поверхности высокополярные.

В лаборатории химии гетерогенных процессов ИХТТ УрО РАН разработаны способы извлечения скандия, иттрия и других РЗЭ из отходов глиноземного производства (красных шламов). В результате серно-кислотного вскрытия шламов образуются высокоминерализованные пульпы, содержащие в частности ~0,08 г/дм<sup>3</sup> скандия. Присутствие значительного количества кремния в этих растворах затрудня-

ет применение жидкостной экстракции вследствие образования труднорасслаиваемых эмульсий и больших потерь органической фазы. Некоторые затруднения возникают при реэкстракции скандия растворами плавиковой кислоты или щелочи, так как осадки фторида или гидроксида скандия получаются дисперсными, которые возможно разделить центрифугированием. В связи с этим большую актуальность приобретает разработка методов экстракции с использованием МК.

Методом полимеризации в присутствии инициатора роста полимерной цепи – динитрилазадиизомасляной кислоты нами были получены сополимеры стирола с дивинилбензолом, содержащие краун-эфиры, фосфор и азот, содержащие органические соединения и их смеси. Физико-химические свойства синтезированных МК и данные по экстракции ими металлов Sc и Y из растворов серной кислоты с концентрацией 6 моль/дм<sup>3</sup> представлены в табл. 1. При изучении кинетики экстракции скандия из модельного раствора установлено, что насыщение МК, содержащих Д2ЭГФК и ДБ18К6, наступает в течение 30 мин. МК другими экстрагентами основную часть металла экстрагируют за 4 ч. Таким образом, можно сделать вывод, что кинетические параметры экстракции определяются как пористой структурой матрицы, так и механизмом взаимодействия катиона металла с экстрагентом.

**Таблица 1. Физико-химические и экстракционные свойства МК**

Экстрагент	Плотность при 21°C, г/см <sup>3</sup>	Удельная пов-ть пор, м <sup>2</sup> /г	Емкость МК по Sc, мг Sc/г	ω экстрагента, %	Извлечение из индивидуальных растворов, %		Извлечение из смеси растворов, %	
					Sc	Y	Sc	Y
Д2ЭГФК	1,050	5,70	242	20	100	16	100	14
ТБФ	1,298	0,40	241	23	82	2	34	6
ДБ18К6	0,986	0,40	240	40	59	11	5	16
18К6	1,321	0,51	111	12	40	3	0	8
ТБФ/ДБ18К6	1,204	0,90	212	Σ30	44	0	23	20
Д2ЭГФК/ДБ18К6	1,337	36,9	223	Σ41	75	12	78	28

Для выяснения механизма извлечения металлов и особенностей поведения экстрагентов при их инкапсулировании структуры МК использован метод ИК-спектроскопии сканирующей электронной микроскопии. При инкапсулировании Д2ЭГФК в поры полимера экстрагент теряет часть гидратной оболочки и извлекает Sc из сильнокислых растворов  $H_2SO_4$  по катионообменному механизму. Контактирование МК–Д2ЭГФК со скандийсодержащим раствором приводит к образованию в «холлах» полимерной матрицы координационного комплекса. Экстракция МК–ДБ18К6 происходит путем включения катиона металла в полость макроцикла с образованием комплекса «гость–хозяин».

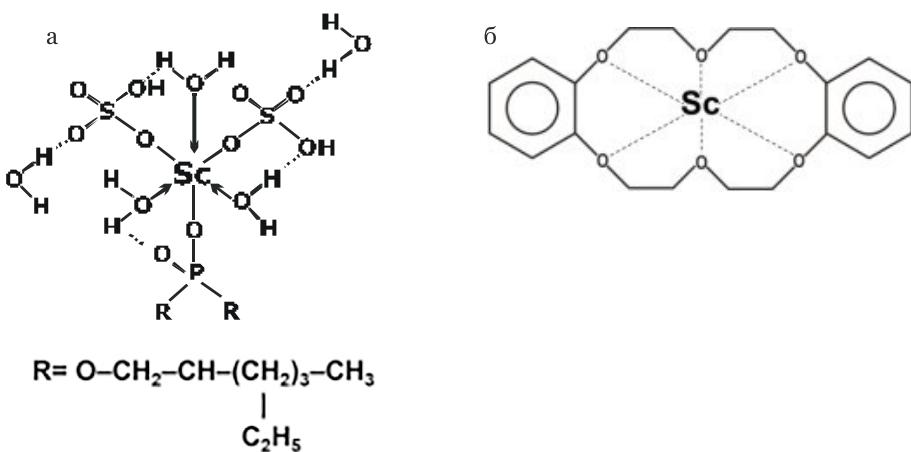


Рис. 2. Схематическое изображение образования комплексов ScД2ЭГФК(а) и ДБ18К6(б)

По данным ИК-спектроскопии подобное взаимодействие имеет место при совместном введении ДБ18К6 в процессе инкапсулирования ТБФ и Д2ЭГФК, в первом случае с образованием аддукта, во втором – с проникновением протона в полость краун-эфира и формированием комплекса «гость–хозяин». Эти взаимодействия, приводящие к частичному блокированию активных центров обоих экстрагентов, обуславливают наблюдаемый на практике антисинергетный эффект. Микрокапсулированный ТБФ при обработке его сернокислым раствором скандия, так же как и при жидкостной экстракции, образует комплекс  $[TBF \cdot H_3O]^+ \cdot [Sc(SO_4)_y] \cdot zHSO_4^-$  по гидратно-

сольватному механизму. ИК-спектр инкапсулированного ТБФ представляет собой суперпозицию спектров ТБФ и сополимера, что свидетельствует об отсутствии их химического взаимодействия. Коллективное извлечение иттрия и скандия МК–ТБФ и МК–ДБ18К6 характеризуется конкуренцией металлов, в первом случае обусловленной одним и тем же механизмом экстракции, а во втором – стремлением использовать макроцикл для построения своего комплекса. Степень извлечения скандия и иттрия МК–Д2ЭГФК из индивидуальных и смеси растворов не изменяется (табл. 1 и рис. 3), но механизм экстракции различен. Наиболее существенные изменения в ИК-спектрах наблюдаются при коллективной экстракции МК, содержащими смесь экстрагентов. Взаимодействие иттрия с ТБФ препятствует образованию тройного комплекса ТБФ–ДБ18К6–Sc, а с ДБ18К6, наоборот, создает возможность реализации катионаобменной экстракции скандия Д2ЭГФК.

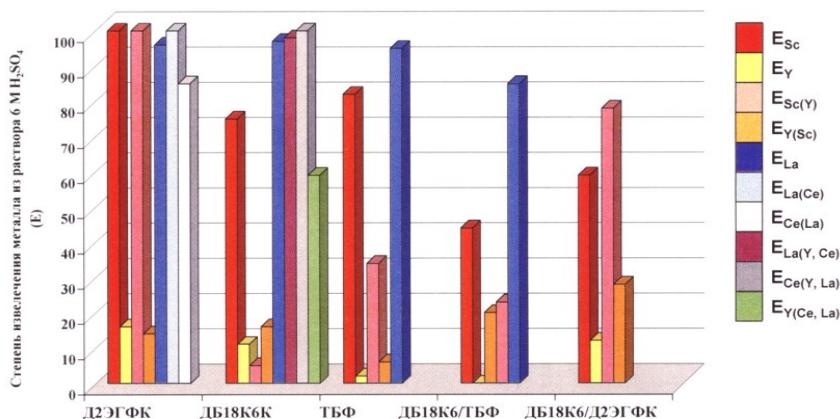


Рис. 3. Экстракция Sc, Y, La, Ce из индивидуальных и смешанных растворов микрокапсулами

СЭМ-изображения скола МК, содержащих краун-эфиры, ТБФ, Д2ЭГФК и их смеси (рис. 4), демонстрируют изменение внутренней структуры полимерной матрицы, а также размеров и формы «холлов» от природы экстрагента. При отсутствии двух бензольных колец в формуле краун-эфира в МК–18К6 (рис. 4 а и б) формируется плотная однородная структура с гладкой поверхностью и одиночными «холла-

ми» размерами 20–30 мкм, снижающими экстракционную активность, что отражается в снижении извлечения металлов при экстракции из индивидуальных растворов с 75 % Sc и 38 % Y для ДБ18К6 до 40 % Sc и 3 % Y в случае 18К6. Равномерное распределение краун-эфира по всему объему синтезированного материала было прослежено с использованием микрорентгеноспектрального анализа по содержанию кислорода. В литературе имеются данные, что экстрагент может находиться в МК в свободном виде как полимолекулярный адсорбированный слой и в связанном состоянии, когда он запускается в сетчатом дивинилбензольном каркасе и становится недоступен для образования экстракционных комплексов.

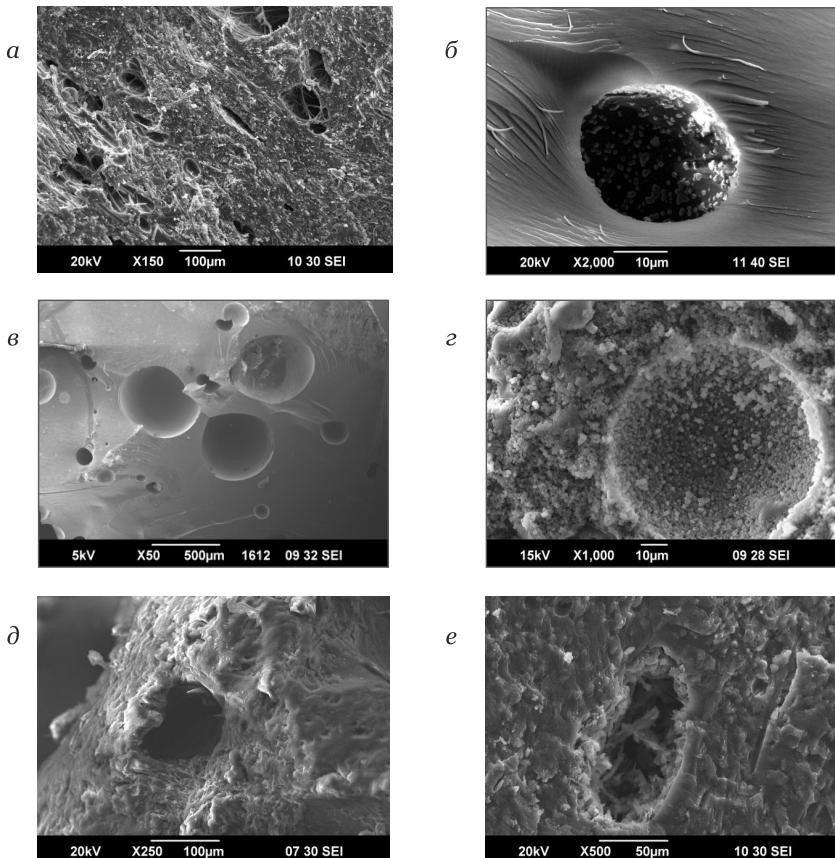


Рис. 4. СЭМ-изображения МК, содержащих экстрагенты: а – ДБ18К6, б – 18К6, в – ТБФ, г – Д2ЭГФК, д – ДБ18К6/ТБФ, е – ДБ18К6/Д2ЭГФК

На примере краун-содержащих МК установлено, что добавка полярного растворителя способствует формированию структуры объемных «холлов» размером 70–100 мкм и рельефной пористой поверхности. В присутствии неполярного растворителя возникает складчатая структура, пронизанная каналами, с мелкопористой поверхностью. Вероятно, процесс формирования МК проходит через образование полимерной матрицы вокруг капель раствора экстрагента, когда вследствие температурного режима реакции кипящий растворитель удаляется во внешнюю среду, образуя каналы в полимерные матрицы и поры на поверхности гранул.

Экстракционная активность в отношении РЗЭ – иттрия, скандия, лантана и церия – из индивидуальных и смешанных растворов, полученных МК, обобщена на рис. 3. Выявленные различия в извлечении РЗЭ позволяют определить условия селективного разделения и группового концентрирования металлов из сложных технологических растворов в цветной металлургии при комплексной переработке сырья и техногенных месторождений.

## **ПАТЕНТЫ ИХТТ УрО РАН В ОБЛАСТИ ЭКОЛОГИИ**

### **Патент РФ № 2687470 Способ извлечения оксида алюминия из отходов глиноземного производства**

Способ позволяет извлечь оксид алюминия из красного шлама без необходимости проведения дополнительных операций, а также обеспечить высокий процент извлечения оксида алюминия из красных шламов и снизить потери целевого продукта с отработанным красным шламом.

### **Патент РФ № 2697847 Средство для контрастирования при рентгенодиагностике**

Средство обеспечивает пролонгированное во времени усиление контрастности при снижении лучевой нагрузки на пациентов.

### **Патент РФ № 2707273 Способ переработки бокситов**

Эффективный способ извлечения алюминия в раствор из трудно-вскрываемых бокситов диаспорового и диаспор-бемитового типа в процессе Байера, обеспечивающего высокое извлечение (94 %).

### **Патент РФ № 2659267 Способ получения серебросодержащей ткани растительного происхождения**

Способ получения серебросодержащей ткани растительного происхождения, обеспечивающий снижение температуры процесса и сокращение длительности процесса, а также увеличение закрепления частиц серебра на поверхности после промывки.

### **Патент РФ № 2680507 Способ очистки вод, загрязненных тритием**

Способ очистки воды обеспечивает достижение высокого коэффициента распределения сорбента наряду с невысоким расходом сорбирующего реагента, а также хранение конечного продукта, обогащенного тритием без нарушения экологии.

### **Патент РФ № 2624631 Способ переработки радиоактивных ионообменных смол**

Способ переработки радиоактивной ионообменной смолы, обеспечивающий наряду со значительным уменьшением объема продукта, подлежащего захоронению, простоту и надежность процесса.

**Патент РФ № 2630021 Способ переработки золы-уноса тепловых электростанций**

Способ переработки золы-уноса угольных теплоэлектростанций, включающий высокотемпературную обработку в атмосфере азота, позволяет утилизировать отходы и расширить ассортимент полезных продуктов для различных отраслей промышленности.

**Патент РФ № 2640244 Способ очистки водных растворов от тяжелых металлов и нуклидов**

Способ очистки водных растворов путем сорбции на сорбенте с использованием в качестве фильтрующего средства трековых мембранных, отличающийся тем, что порошкообразный сорбент или его коллоидный раствор предварительно помещают в пакет, изготовленный из трековой мембранны, позволяет удалять большое количество вредных компонентов.

**Патент РФ № 2658339 Способ разделения скандия и сопутствующих ему элементов**

Способ разделения скандия и сопутствующих металлов обеспечивает возможность осаждения скандия из растворов с низким содержанием скандия за счет уменьшения остаточного содержания скандия в маточном растворе и высокую степень извлечения скандия в осадок с одновременным отделением скандия от примесей металлов.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научное издание

ЗЕЛЕНАЯ КНИГА  
ИХТТ УрО РАН

Корректура авторская

Ответственный за выпуск С. В. Терзян

ISBN 978-5-6045578-0-8



A standard linear barcode representing the ISBN number 978-5-6045578-0-8. The barcode is composed of vertical black bars of varying widths on a white background.

9 785604 557808

Подписано в печать 20.11.2020. Формат 60x84 1/8. Усл. печ. л. 20,46.  
Тираж 100 экз. Заказ 410

Отпечатано ООО «СМ-принт» 624800 Свердловская обл., г. Сухой Лог,  
ул. 60 лет СССР, 5