

На правах рукописи



БЕЛОЗЕРОВА Анастасия Анатольевна

**РАЗДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОКОМПОНЕНТОВ
ФЕРРОВОЛЬФРАМА ПРИ СПЕКАНИИ, ОСАЖДЕНИИ,
СООСАЖДЕНИИ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор химических наук
Шуняев Константин Юрьевич

Официальные
оппоненты: Поляков Евгений Валентинович,
доктор химических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук, заместитель директора по
научной работе, г. Екатеринбург

Собина Егор Павлович,
кандидат химических наук, Федеральное
государственное унитарное предприятие «Уральский
научно-исследовательский институт метрологии»,
заместитель директора по инновациям,
г. Екатеринбург

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Пермский федеральный
исследовательский центр Уральского отделения
Российской академии наук, г. Пермь

Защита состоится 29 мая 2020 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Ферровольфрам является одним из важнейших легирующих компонентов при производстве специальных марок инструментальных, конструкционных и быстрорежущих сталей. Введение ферровольфрама в сталь в сочетании с другими металлами, например, хромом, ванадием, молибденом и другими, повышает ее прокаливаемость, устойчивость против отпуска, обеспечивает нечувствительность к образованию горячих трещин, увеличивает интенсивность намагничивания. Известно, что присутствие малых количеств сурьмы и мышьяка в сталях приводит к их охрупчиванию и быстрому старению, поэтому их содержание, как в стали, так и в ферровольфраме, строго регламентируется действующими государственными стандартами. Существующие методы определения мышьяка и сурьмы в ферровольфраме характеризуются трудоемкостью и продолжительностью и не дают возможности их одновременного определения. С помощью современного оборудования, например, атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), возможно одновременное определение элементов, в том числе мышьяка и сурьмы. Однако для успешной разработки экспрессной методики необходимо понимание физико-химических процессов, протекающих при подготовке ферровольфрама к анализу (спекания, осаждения, соосаждения, ионизации/атомизации в спектральном источнике – индуктивно-связанной плазме (ИСП)).

В настоящее время оптимальные условия анализа химического состава металлургических материалов, как правило, находятся экспериментально, путем перебора множества возможных вариантов или с использованием методов многофакторного планирования эксперимента, при этом затрачивается много времени и ресурсов. Однако условия эксперимента (химические реагенты и их количество, среда и т.д.) можно заранее подобрать теоретически с помощью термодинамического моделирования (ТДМ). ТДМ позволяет определить равновесный химический состав системы при заданных термодинамических параметрах (температуре, давлении и концентрациях независимых компонентов) путем максимизации энтропии или минимизации энергии Гиббса. Удобным инструментом решения таких задач являются

специализированные программы для расчета высокотемпературного равновесия в многокомпонентных системах, например, «HSC».

Применение комплексного подхода, сочетающего теоретические расчеты химического равновесия и сопоставление их с экспериментом, позволит установить физико-химическое поведение железа и вольфрама, мышьяка и сурьмы в процессах спекания, осаждения, соосаждения, ионизации/атомизации в индуктивно-связанной плазме и оптимизировать условия анализа. Такой подход позволяет снизить материальные затраты, затраты времени, уменьшить контакт с вредными химическими веществами. Таким образом, тема диссертационного исследования является актуальной как с фундаментальной точки зрения, в контексте изучения закономерностей взаимодействия железа, вольфрама, мышьяка и сурьмы в физико-химических процессах, так и с практической, в связи с задачей разделения макро- и микрокомпонентов ферросплавов.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время для разделения макрокомпонентов и микрокомпонентов металлургических объектов используют процессы спекания, соосаждения микрокомпонентов на коллекторах, отделения макрокомпонентов их осаждением из кислотных растворов. Анализ литературы показал, что для разделения мышьяка, сурьмы и макрокомпонентов широко используется метод соосаждения на гидроксидах металлов. Однако одновременное извлечение мышьяка и сурьмы на гидроксиде железа (III) из вольфрамсодержащих растворов для их дальнейшего ИСП-АЭС определения ранее не изучалось.

Изучение процессов спекания и осаждения макрокомпонентов ферровольфрама для дальнейшего ИСП-АЭС определения мышьяка и сурьмы ранее не проводили.

В работе были использованы исследования авторов А.А. Пупышева, Д.А. Даниловой в области термодинамического моделирования применительно к атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Для описания термодинамически устойчивых форм существования мышьяка, сурьмы, вольфрама и железа в зависимости от водородного показателя и окислительно-восстановительных условий применены Eh-pH

диаграммы, которые впервые были предложены М. Пурбе. Диаграммы Eh-pH для систем As-Sb-W-Fe-H₂O, As-Sb-W-Fe-F-Na-Pb-H₂O ранее не рассчитывали.

Объект исследования – ферровольфрам.

Предмет исследования – процесс разделения макрокомпонентов (железа, вольфрама) и микрокомпонентов (мышьяка, сурьмы) ферровольфрама.

Цель диссертационной работы – физико-химическое обоснование процессов разделения микрокомпонентов (мышьяка, сурьмы) и макрокомпонентов (железа, вольфрама) ферровольфрама для оптимизации процедуры одновременного ИСП-АЭС определения мышьяка и сурьмы.

Для достижения цели исследования решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальная и теоретическая оценка влияния вольфрама и железа на интенсивность спектральных линий мышьяка и сурьмы в процессе атомизации/ионизации раствора в ИСП.

2. Расчет значений термодинамических свойств (стандартной энтальпии образования, энтропии, температурной зависимости теплоемкости) соединений, образующихся при спекании ферровольфрамов (антимонитов калия и натрия, тиосолей вольфрама, мышьяка, сурьмы) и осаждении вольфрама (вольфрамат свинца).

3. Выбор оптимального состава смеси и температурных режимов для спекания ферровольфрама с целью разделения микрокомпонентов (мышьяка, сурьмы) и макрокомпонентов (железа, вольфрама) с использованием ТДМ.

4. Выбор оптимальных условий извлечения мышьяка и сурьмы соосаждением на гидроксиде железа (III) из вольфрамсодержащих растворов на основании теоретически рассчитанных зависимостей окислительно-восстановительного потенциала Eh от водородного показателя pH (диаграмм Пурбе) для системы As-Sb-W-Fe-H₂O.

5. Выбор оптимальных условий осаждения железа и вольфрама из растворов в виде осадка состава Na₃FeF₆-PbWO₄ на основании теоретически рассчитанных диаграмм Пурбе (Eh-pH) для системы As-Sb-W-Fe-F-Na-Pb-H₂O.

6. Установление механизма адсорбции мышьяка и сурьмы на осадке Na₃FeF₆-PbWO₄ путем сравнительного исследования применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича,

Брунауэра-Эмметта-Теллера. Определение параметров всех указанных уравнений. Исследование состава и структуры осадков с помощью рентгенофазового анализа, микроскопии и определение параметров поверхности, пористости методом низкотемпературной адсорбции - десорбции азота.

7. Выбор оптимальной процедуры отделения вольфрама, железа от мышьяка и сурьмы при их ИСП-АЭС определении. Аттестация ИСП-АЭС методики определения мышьяка и сурьмы в ферровольфраме.

Научная новизна

1. Рассчитаны величины термодинамических свойств (стандартная энтальпия образования, энтропия, температурная зависимость теплоемкости) антимонитов калия и натрия, тиосолей вольфрама, мышьяка, сурьмы, вольфрамата свинца в кристаллическом состоянии. Свойства введены в базу данных «HSC» и использованы при термодинамическом моделировании.

2. Разработана оптимальная процедура разделения макро- и микрокомпонентов ферровольфрама путем спекания со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3:\text{S}$ и последующим выщелачиванием водным раствором $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

3. Предложена ИСП-АЭС методика, позволяющая с использованием процедуры соосаждения на гидроксиде железа (III) одновременно определять мышьяк, сурьму в ферровольфраме, вольфрамовых концентратах. Оптимальные условия данной процедуры были определены сопоставлением рассчитанной Eh-pH диаграммы для системы As-Sb-W-Fe- H_2O и экспериментальных данных.

4. Разработана и аттестована ИСП-АЭС методика определения мышьяка и сурьмы с предварительным отделением железа и вольфрама в виде осадка $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$. Оптимальные условия данной процедуры были определены сопоставлением рассчитанной Eh-pH диаграммы для системы As-Sb-W-Fe-F-Na-Pb- H_2O и экспериментальных данных.

Практическая и теоретическая значимость работы

Рассчитанные термодинамические свойства соединений мышьяка, сурьмы, железа и вольфрама (антимонитов калия и натрия, тиосолей вольфрама, мышьяка, сурьмы, вольфрамата свинца) могут быть использованы при термодинамическом моделировании высокотемпературных процессов.

Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов отделения мышьяка и сурьмы от вольфрама и железа при их определении в пробах с высоким содержанием вольфрама и железа (ферровольфрам, легированные стали).

Методология и методы исследования. Работа выполнена с использованием оборудования центров коллективного пользования «Урал-М», с применением экспериментальных методов, обеспечивающих воспроизводимость результатов. При термодинамическом моделировании и для построения Eh-pH диаграмм был применен программный комплекс «HSC». Для теоретического изучения процессов атомизации/ионизации растворов в индуктивно-связанной плазме была применена программа расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия «TERRA». Содержание мышьяка, сурьмы, вольфрама, железа в растворах определяли методом ИСП-АЭС на атомно-эмиссионном спектрометре «Optima 2100 DV» («Perkin Elmer»). Рентгенофазовый анализ осадков, полученных при отделении железа и вольфрама от мышьяка и сурьмы, выполняли с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu). Микроскопические исследования и электронозондовый рентгеноспектральный микроанализ осадков проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO 40 (Carl Zeiss), оснащенный SDD спектрометром INCA X-Act Oxford Instruments и системой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy SEM. Определение значений удельной поверхности и пористости осадков выполнено методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе Nova 1200e компании Quantachrome.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментального и теоретического рассмотрения влияния вольфрама и железа на интенсивность спектральных линий мышьяка и сурьмы в процессе атомизации/ионизации раствора в ИСП.
2. Рассчитанные значения термодинамических свойств антимонитов калия и натрия, тиосолей вольфрама, мышьяка, сурьмы, вольфрамата свинца в кристаллическом состоянии.

3. Результаты теоретических исследований и экспериментов по оптимизации процессов отделения вольфрама и железа от мышьяка и сурьмы для их одновременного определения методом ИСП-АЭС в материалах с высоким содержанием вольфрама и железа.

4. Разработанная и аттестованная методика ИСП-АЭС определения содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме, легированных сталях.

Достоверность полученных результатов в работе обеспечивается комплексным подходом к получению и анализу результатов, использованием современного сертифицированного научного оборудования центров коллективного пользования, воспроизведением аттестованных содержаний мышьяка и сурьмы в стандартных образцах материалов; близостью теоретически рассчитанных и экспериментальных данных.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, планировании и непосредственном выполнении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, обсуждении основных положений научного исследования и подготовке публикаций.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 9 статей, из них 3 – в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 2 патента на изобретение, 5 тезисов докладов. Аттестована и внесена в Федеральный реестр методик измерений СТО №3/2018 «Методика измерений массовой доли мышьяка и сурьмы в ферровольфраме, ферромолибдене, сталях легированных методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой» – ФР.1.31.2019.34089 (Свидетельство об аттестации №88-16352-007-РА.RU.310657-2018 от 19.07.2018 г.).

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует следующим пунктам паспорта специальности 02.00.04 – Физическая химия: п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»; п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности,

установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на следующих конференциях: Второй съезд аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва, 23-27 сентября 2013 г.), Конгресс с международным участием и элементами школы молодых ученых. «Техноген-2014» (Екатеринбург, 02-06 июня 2014 г.), Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 27 сентября – 03 октября 2015 г.), XXVI Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 27-29 апреля 2016 г.), XXVIII Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 25-27 апреля 2018 г.).

Связь диссертации с планами НИР. Исследования выполнялись в соответствии с планами научно-исследовательской работы Института металлургии УрО РАН (государственное задание ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015-0087), и в рамках научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН №14-3-НП-4.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения, изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков, 19 таблиц, 4 приложения, список литературы включает 92 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы работы, идентифицированы объект и предмет исследования, указана цель и установлены задачи работы. Дана оценка научной новизны и достоверности полученных результатов, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы выносимые на защиту положения.

В первой главе рассмотрено термодинамическое моделирование термохимических процессов и возможность его использования для разработки

методик количественного химического анализа. Представлен анализ литературных данных методов разложения и определения мышьяка и сурьмы в материалах с высоким содержанием вольфрама и железа. Рассмотрены процедуры отделения малых количеств мышьяка и сурьмы от макрокомпонентов.

Во второй главе представлена методика теоретического, с помощью ТДМ, и экспериментального изучения помех от вольфрама и железа на эмиссионные спектральные линии мышьяка и сурьмы в процессе атомизации/ионизации раствора в ИСП. Описаны реагенты и методики экспериментальных исследований.

Критерием проявления спектральных помех считали увеличение более чем на 3 % интенсивности спектральной линии мышьяка и сурьмы в присутствии вольфрама/железа по сравнению со случаем без его присутствия. Значение спектральных помех рассчитывали по формуле (1):

$$\gamma(\text{An})_{\text{Me}} = \frac{I(\text{AnX})_{\text{Me}}}{I(\text{AnX})_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

где $I(\text{AnX})_{\text{Me}}$ – интенсивность спектральной линии мышьяка, сурьмы в присутствии макрокомпонента (железа/вольфрама); $I(\text{AnX})_{\text{H}_2\text{O}}$ – интенсивность спектральной линии мышьяка, сурьмы в отсутствие макрокомпонента.

С помощью ТДМ проведено исследование несектральных помех от железа и вольфрама на спектральные линии мышьяка As I 189,042, сурьмы Sb I 206,836 нм при радиальном обзоре плазмы. Рассмотрена термодинамическая система Ar-H₂O-HCl-HNO₃-HF-X (мышьяк/сурьма) – макрокомпонент (железо/вольфрам) в температурном диапазоне от 4000 до 9000 К (шаг 500 К), при давлении 1 атм.

Полученные при ТДМ значения равновесных концентраций мышьяка, сурьмы использовались при расчете интенсивности их спектральных линий $I(x)$ по формуле (2) [1]:

$$I = \frac{h_p \cdot \nu \cdot A_g}{z(T)} \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{P}{kT}\right) \quad (2)$$

где $h_p = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; $k = 1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; ν – частота спектральной линии, с⁻¹; $c = 2,997 \cdot 10^8$ м/с – скорость света в вакууме; T – температура, К; n – концентрация атомов (ионов) в плазме, м⁻³, полученная в результате термодинамических расчетов; P – потенциал

возбуждения атомной (ионной) линии, Дж; A_g – вероятность перехода и статистический вес возбужденного уровня атомной или ионной линии; $Z(T)$ – сумма по состоянию атомов (ионов), рассчитываемая по формуле (3) [1]:

$$Z(T) = a + b \left(\frac{T}{10^3}\right) + c \left(\frac{T}{10^3}\right)^2 + d \left(\frac{T}{10^3}\right)^3 + e \left(\frac{T}{10^3}\right)^4 + f \left(\frac{T}{10^3}\right)^5 \quad (3)$$

где коэффициенты a, b, c, d, e, f для мышьяка, сурьмы взяты из работы [1].

В третьей главе проведено теоретическое, с помощью ТДМ, и экспериментальное изучение помех от вольфрама и железа на интенсивность эмиссионных спектральных линий мышьяка и сурьмы в процессе атомизации/ионизации раствора в ИСП.

Установлено, что спектральные помехи от вольфрама и железа наблюдаются на все изучаемые линии As I 189,042, As I 197,197, As I 193,696, As I 228,812 и Sb I 206,836, Sb I 217,582 нм. Наименьшие спектральные помехи от вольфрама и железа наблюдаются на линиях As I 189,042, As I 193,696 и Sb I 206,836 нм. Данные линии были выбраны для дальнейших исследований. Установлено, что аналитические линии As I 189,042, As I 193,696, Sb I 206,836 нм не подвержены прямому спектральному наложению от железа, однако в его присутствии (выше 150 мг/дм³) наблюдается увеличение их интенсивности. Поэтому при градуировании спектрометра обязателен учет фонового содержания железа в растворах.

Поскольку вольфрам и железо, присутствуют в плазме разряда в большом количестве, это может привести к изменению условий возбуждения спектров эмиссии, что приведет к изменению интенсивности аналитических линий мышьяка и сурьмы. Потенциалы ионизации вольфрама (7.98 эВ) и железа (7.87 эВ) меньше, чем у сурьмы (8.64 эВ) и мышьяка (9.81 эВ), поэтому можно предположить, что образующаяся при ионизации вольфрама и железа большая концентрация электронов будет подавлять ионизацию мышьяка и сурьмы, смещая равновесие в сторону уменьшения концентраций ионов мышьяка и сурьмы в плазме: $Me^0 \leftrightarrow Me^+ + e^-$. Вследствие этого, могут возникать неспектральные помехи при определении мышьяка и сурьмы в ферровольфраме.

С помощью ТДМ установлено, что неспектральное влияние от вольфрама и железа на линии As I 189,042 и Sb I 206,836 нм незначительно. Таким образом, аналитические линии мышьяка и сурьмы подвержены спектральному

влиянию от железа и вольфрама. Для снижения пределов обнаружения и надежности ИСП-АЭС определения необходимо использовать процедуру отделения мышьяка и сурьмы от вольфрама и железа. Наиболее экспрессными методами отделения являются: соосаждение мышьяка и сурьмы с гидроксидами металлов; отделение вольфрама и железа осаждением их из кислотных растворов или отделение вольфрама и железа в процессе спекания анализируемого материала.

Для изучения физико-химического поведения мышьяка, сурьмы, железа и вольфрама в процессах спекания, соосаждения, осаждения использовано ТДМ. Для проведения ТДМ необходимо знать термодинамические свойства всех исходных веществ и продуктов реакции. Было установлено, что отсутствуют сведения о термодинамических свойствах тиосолей вольфрама, мышьяка, сурьмы, антимолатов и антимолатов натрия, калия, которые могут образовываться при спекании вольфрамсодержащих материалов со смесью углекислого натрия, калия и серы, а также вольфрамата свинца (II), который образуется при осаждении вольфрама с помощью ацетата свинца.

Для расчета значений термодинамических характеристик [2-3] использованы инкрементные методы (методы групповых составляющих). В таблице 1 представлены рассчитанные и литературные значения термодинамических свойств.

В четвертой главе проведено термодинамическое моделирование процессов спекания ферровольфрама с различными реагентами (5,0 г MgO, 5,0 г CaO, 3,0 г MgO:2,0 г NaNO₃, 3,0 г CaO: 2,0 г NaNO₃, 1,5 г Na₂CO₃: 1,5 г K₂CO₃: 2 г S) в температурном диапазоне 200-900 °С, при давлении 1 атм, при соотношении проба/смесь реагентов/воздух = 1/5/1. Используемый при моделировании ферровольфрам соответствовал составу материала, масс. %: W – 75,00, S – 0,10, C – 0,10, Si – 0,30, Fe – 23,20, Mn – 0,10, Mo – 0,50, Cu – 0,10, P – 0,05, As – 0,05, Sb – 0,05, Al – 0,10, Sn – 0,10, Pb – 0,05, Bi – 0,20.

По результатам ТДМ наилучшей смесью для спекания является Na₂CO₃:K₂CO₃:S, ее использование позволяет полностью отделить железа и частично вольфрам от мышьяка и сурьмы. При спекании основная часть вольфрама находится в виде нерастворимых сульфидов вольфрама (IV) и (VI)

(концентрация максимальна до 400 °С) и растворимых вольфраматов натрия и калия (концентрация максимальна при температуре выше 600 °С)). При 500 °С и выше основными железосодержащими соединениями являются нерастворимые в воде сульфиды железа (II), дисульфиды железа(II), сульфиды железа (III), а мышьяк и сурьма образуют только растворимые соединения. Это позволяет при последующем водном выщелачивании спека отделить соединения железа и, частично, вольфрамсодержащую основу пробы. Оптимальная температура для спекания 500-550 °С.

Таблица 1 – Результаты расчета термодинамических свойств веществ в кристаллическом состоянии

Соединение	ΔH°_{298} кДж/моль	S°_{298} Дж/(моль·К)	$C_p = a + 0,001 \cdot b \cdot T + 10^5 \cdot c \cdot T^{-2} + 10^{-6} \cdot d \cdot T^2$ Дж/(моль·К)			
			a	b	c	d
Na ₃ AsS ₃	-559,0	225,5	126,0	91,4	27,7	17,5
Na ₃ AsS ₄	-345,3	266,2	157,6	100,0	25,7	18,4
K ₃ AsS ₃	-671,9	263,3	151,9	88,0	10,5	24,4
K ₃ AsS ₄	-458,1	303,9	185,4	53,2	10,4	25,1
Na ₃ SbS ₃	-356,2	236,2	126,0	91,4	27,7	17,5
K ₃ SbS ₃	-469,1	224,0	159,3	55,6	18,4	18,4
Na ₂ WS ₄	-387,0	255,0	131,0	89,1	21,0	23,4
K ₂ WS ₄	-462,2	280,2	153,2	65,2	14,8	24,0
Na ₃ SbS ₄	-240,2	276,2	157,6	100,0	25,7	18,4
K ₃ SbS ₄	-353,1	301,4	190,9	64,2	16,4	19,4
Na ₃ SbO ₃	-1339,8	189,1	115,6	101,8	11,5	2,6
K ₃ SbO ₃	-1452,6	226,9	149,0	66,0	2,1	3,5
NaSbO ₂	-682,8	108,2	59,1	70,4	8,3	-3,1
KSbO ₂	-720,4	120,8	70,2	58,5	5,2	-2,8
PbWO ₄	-1128,2	69,4	103,5	91,1	-0,5	-1,4
Na ₃ SbO ₄	-1482,4 -1485,3 [4]	213,4 210,2 [4]	155,4 (при 298 К -163,74, 156±12,0 [5])	45,2	-5,3	8,5
K ₃ SbO ₄	-1525,3 -1501,8 [4]	251,19 248,0 [4]	188,798	9,4	-14,6	9,5

Экспериментальная апробация показала, что отделение железа и вольфрама от мышьяка и сурьмы при проведении спекания с данной смесью является неполным. Было установлено, что масса железа в растворах ферровольфрама составляет 0,005 % (относительно начальной массы), а вольфрама – 35 %. Для устранения вольфрама из анализируемого раствора

после спекания была применена дополнительная процедура осаждения с использованием ацетата бария. Разработанная процедура была применена для разложения стандартных образцов ферровольфрама для ИСП-АЭС определения мышьяка и сурьмы. Диапазон определяемых концентраций мышьяка и сурьмы составляет 0,006-0,05 масс. %.

В пятой главе рассмотрены процессы соосаждения мышьяка, сурьмы на гидроксидах металлах при извлечении из вольфрамсодержащих растворов. Изучено соосаждения мышьяка и сурьмы с гидроксидами циркония (IV), магния (II), лантана (III), железа (III) (рисунок 1).

Извлечение мышьяка и сурьмы на гидроксиде лантана приводит к получению некорректных результатов определения содержания мышьяка (см. рисунок 1) из-за спектральных помех от линий лантана на спектральные линии мышьяка. Применение в качестве коллектора гидроксидов магния (II) и циркония (IV) не обеспечивает полного совместного соосаждения мышьяка и сурьмы. Для дальнейших исследований в качестве коллектора для извлечения мышьяка и сурьмы был выбран гидроксид железа (III). Степень извлечения - отношение значений найденной с помощью метода ИСП-АЭС концентрации мышьяка, сурьмы в осадке гидроксидов после проведения соосаждения и последующего растворения в HCl к введенной, выраженное в %.

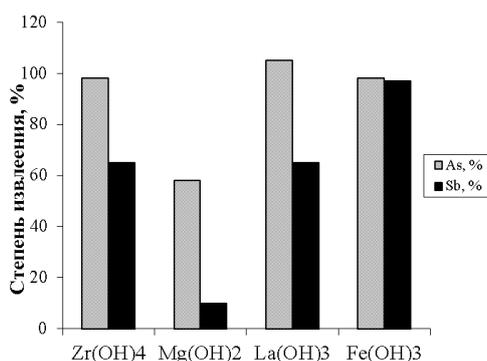


Рисунок 1 – Степень извлечения

Для описания форм нахождения соединений мышьяка, сурьмы, вольфрама и железа в интервале pH от 0,0 до 14,0 были построены Eh-pH диаграммы для системы As-Sb-W-Fe-H₂O, суммарная активность для мышьяка и сурьмы 10⁻⁶ для вольфрама и железа 10⁻². На рисунке 2 в качестве примера приведены Eh-pH диаграммы для соединений мышьяка и вольфрама.

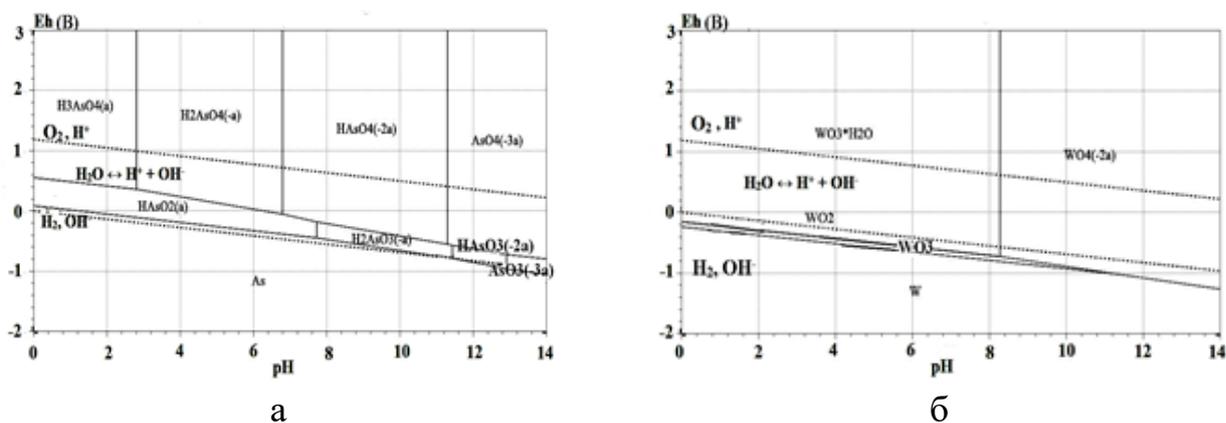


Рисунок 2 – Eh-pH диаграммы для системы As-Sb-W-Fe-H₂O соединения: (а) мышьяка, (б) вольфрама

Из построенных Eh-pH диаграмм можно предположить, что при значениях $Eh > 0,5$ В (окислительные условия) гидроксид железа (III) образуется в диапазоне pH от 0,5 до 13,5, а вольфрам при значениях $pH = 0,0-8,5$ существует в виде нерастворимого соединения H_2WO_4 . Поэтому при $pH < 8,5$ в осадке будут присутствовать как мышьяк и сурьма, которые будут соосаждаться на гидроксиде железа (III), так и вольфрам, и их разделение не произойдет. При доведении pH избытком NH_4OH до значений больше 8,5 приводит к образованию растворимого соединения $(NH_4)_2WO_4$. В этих условиях эксперимента происходит разделение: мышьяк и сурьма, как можно предположить, образуют на поверхности гидроксида железа (III) нерастворимые арсенаты и антимоанаты железа, а вольфрам останется в растворе.

Однако известно, что вольфрам также способен соосаждаться с гидроксидом железа (III), данный процесс зависит от количества железа, время контакта осадка с раствором.

На рисунке 3 представлены экспериментальные данные по степени извлечения вольфрама из растворов при использовании разного количества гидроксида железа (III). Экспериментально установлено, что при pH от 7,5 до 9,5 наблюдается резкое уменьшение содержания вольфрама после процедуры соосаждения на гидроксиде железе (III). На степень извлечения вольфрама влияет количество используемого коллектора, с его увеличением содержание вольфрама в анализируемом растворе возрастает.

Установлено, что оптимальное значение pH, позволяющее одновременно количественно извлекать мышьяк и сурьму из растворов с высоким содержанием вольфрама методом соосаждения на гидроксиде железа (III), равно 10,0.

Наибольшая степень извлечения мышьяка и сурьмы с использованием гидроксида железа (III) наблюдается после выдерживания осадка при температуре 75 °С в течение 30 минут, при этом степень извлечения вольфрама минимальна. Дальнейшее увеличение времени коагулирования приводит к обратному процессу – мышьяк и сурьма переходит обратно в раствор, а степень извлечения вольфрама увеличивается.

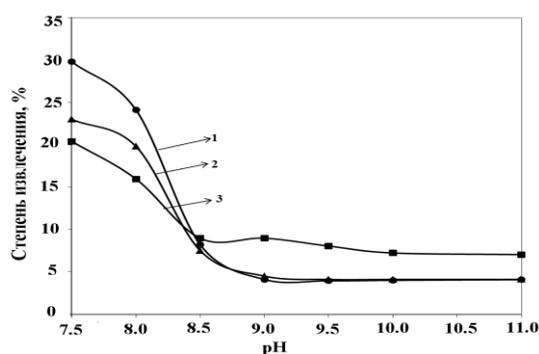


Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения вольфрама при соосаждении на гидроксиде железа (III) из вольфрамсодержащих растворов в диапазоне pH = 7,5 – 11,0; 1 – С_{Fe}= 0,01 моль, 2 – С_{Fe}= 0,02 моль, 3 – С_{Fe}= 0,03 моль, время коагулирования осадка 30 мин

Таким образом, оптимальными условиями соосаждения являются: 0,02 моль Fe(III), pH = 10,0, время коагулирования осадка 30 минут (на 250 см³ раствора и 1,0 г ферровольфрама). Данные условия успешно применены при отделении мышьяка, сурьмы от вольфрама и их ИСП-АЭС определении в ферровольфраме. Диапазон определяемых содержаний мышьяка и сурьмы 0,002-0,05 масс. %.

В шестой главе рассмотрена процесс осаждения железа и вольфрама в виде Na₃FeF₆-PbWO₄ в присутствии мышьяка и сурьмы в растворе для их ИСП-АЭС определения. Макроколичества железа можно осадить из кислотных растворов с помощью NaF с образованием кристаллических осадков Na₃FeF₆ [6]. Однако применение этой процедуры с целью отделения макроколичеств вольфрама приводит только к частичному его осаждению в виде Na₂WF₈. Макроколичества вольфрама можно осадить с помощью ацетата свинца.

Для описания термодинамически устойчивых форм существования мышьяка, сурьмы, вольфрама и железа в интервале pH от 0,0 до 14,0 были построены Eh-pH диаграммы для системы As-Sb-W-Fe-Pb-Na-F-H₂O, суммарная активность для мышьяка, сурьмы 10⁻⁶ для вольфрама, железа 10⁻², для свинца,

натрия и фторид ионов 10^{-1} . Из полученных зависимостей можно предположить, что отделение вольфрама, железа от мышьяка и сурьмы возможно в диапазоне $7,0 \geq \text{pH} \geq 3,8$ ($E_h > 0,5$ В – окислительные условия), поскольку в этом интервале образуются труднорастворимые соединения PbWO_4 и Na_3FeF_6 и растворимые H_2AsO_4 , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , NaAsO_4^{2-} Na_3SbO_4 . Предположения, которые можно сделать, основываясь на виде диаграммы, согласуются с экспериментальными данными: установлено, что при $\text{pH} = 4,3 - 4,6$ наблюдаются практически полное осаждение железа и вольфрама. Экспериментально установлены оптимальные условия осаждения железа и вольфрама на 1,0 г ферровольфрама: $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,25$ моль/дм³, $\text{pH} = 4,3-4,6$; мольный избыток $\text{Pb(II)/W(VI)} = 1,1$, $T = 75$ °С; время выдержки осадка 10 мин.

Обнаружено, что в данных условиях присутствуют потери мышьяка и сурьмы из анализируемого раствора (10-15 масс. % от исходного), по-видимому, из-за их адсорбции на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$. Для понимания механизма процесса адсорбции мышьяка и сурьмы на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$ были проведены сравнительные исследования применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) и рассчитаны константы и параметры данных уравнений (табл. 2).

Модель Дубинина-Радушкевича наиболее точно описывает процесс адсорбции мышьяка и сурьмы на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$. Модель Ленгмюра показывает наименьшее значение R^2 , таким образом модель не применима для описания процесса. Полученные результаты являются косвенными доказательствами, что поверхность образцов $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$ является гетерогенной и активные центры обладают разными величинами энергии.

Согласно модели Дубинина-Радушкевича можно рассчитать среднюю свободную энергию адсорбции по уравнению (3):

$$E = (-2k)^{-0,5} \quad (3)$$

Рассчитанное значение E для сурьмы и мышьяка составляет 8,7 и 8,1 кДж/моль соответственно и находится в диапазоне 8-16 кДж/моль. В этом случае, согласно теории Дубинина-Радушкевича закрепление мышьяка и сурьмы на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$ происходит в результате ионообменной реакции.

Таблица 2 – Рассчитанные значения констант и параметров моделей Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича

Модель	Параметр модели	As	Sb
Фрейндлиха	$K_F, (\text{ммоль/г}) \cdot (\text{л/ммоль})^{1/n}$	2,44	0,110
	$1/n$	1,18	0,858
	R^2 (коэффициент корреляции)	0,9651	0,9835
Дубинина-Радушкевича	$k, \text{моль}^2/\text{кДж}^2$	0,0077	0,0066
	$E, \text{кДж/моль}$	8,1	8,7
	R^2	0,9874	0,9829

Для предотвращения хемосорбционного закрепления мышьяка и сурьмы необходимо в процессе кристаллизации уменьшать эффект перенасыщения раствора, т.е. увеличивать растворимость осадка (в данном случае $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$) и одновременно снижать концентрации осаждаемых ионов в растворе. Эффективным способом понижения концентрации осаждаемых ионов является связывание их в комплексные соединения средней прочности. Для этого была применена фтороводородная кислота. Было исследовано влияние количества фтороводородной кислоты, введенной в процессе осаждения железа и вольфрама, на адсорбцию мышьяка и сурьмы. Из растворов содержащих определенное количество раствора ионов вольфрама (VI), железа (III), мышьяка (III), сурьмы (III) (соответствующие составу ферровольфрама, масс. %: W – 70,0, Fe – 30,0, As – 0,002 и Sb – 0,002) были получены осадки в присутствии разного количества фтороводородной кислоты (40 масс. %, 5-15 см³ на 250 см³ раствора, что соответствует концентрации HF 0,112-0,336 М). Осадки использовали для определения параметров удельной поверхности, пористости, исследования морфологии на сканирующем электронном микроскопе (РСМА) и для рентгенофазового анализа (РФА).

Методом РФА было установлено, что вольфрам в составе осадков находится в виде фазы PbWO_4 , а железо представлено тремя соединениями Na_3FeF_6 , Na_4FeO_3 , $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$. Увеличение в условиях эксперимента вводимого объема фтороводородной кислоты приводит к увеличению содержания фазы NaF и уменьшению PbWO_4 . Наибольшие изменения наблюдаются при увеличении HF от 10 см³ (0,224 М) до 15 см³ (0,336 М), что, по-видимому, связано с растворением части осадка PbWO_4 и переходом вольфрама в

фильтрат. Содержание Na_3FeF_6 , $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$, Na_4FeO_3 при варьировании вводимого объема HF изменяется незначительно.

На рисунке 4 показаны изменения значений параметров удельной поверхности и пористости железо- и вольфрамсодержащих осадков в зависимости от введенного объема концентрированной фтороводородной кислоты.

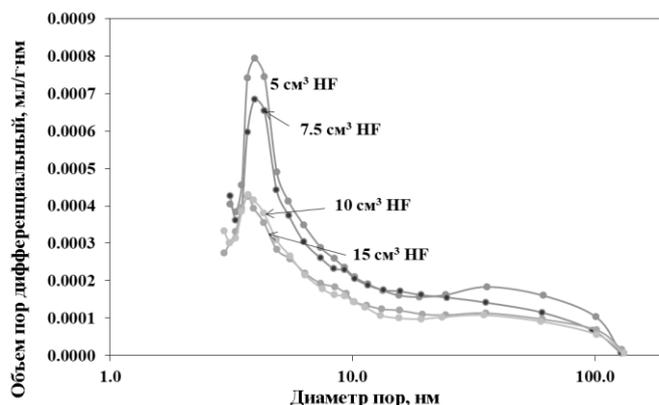


Рисунок 4 – Результаты определения пористости осадков макрокомпонентов в зависимости от введенного объема концентрированной фтороводородной кислоты (40 масс. %), см³ на 250 см³ раствора, 1,0 г ферровольфрама

Установлено, что для всех образцов характерен относительно низкий уровень удельной поверхности и пористости. Во всех образцах присутствуют две «популяции» пор 4 нм и 35 нм. С увеличением вводимого объема фтороводородной кислоты от 5 до 15 см³ (0,112-0,336 М) средний диаметр пор снижается в 1,6 раз, значение удельной поверхности осадков уменьшается в 1,4 раза.

Результаты ИСП-АЭС анализа фильтратов, полученных после процедуры разделения макрокомпонентов и микрокомпонентов в присутствии различного объема фтороводородной кислоты показали, что увеличение вводимого объема HF с 5 до 10 см³ в условиях эксперимента (10 см³ соответствует мольному избытку HF:W(VI) > 100) позволяет существенно ингибировать адсорбцию мышьяка и сурьмы на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$ (относительное содержание мышьяка и сурьмы в фильтрате более 95 %).

Оптимальные условия успешно применены при отделении мышьяка, сурьмы от железа и вольфрама и их ИСП-АЭС определении в ферровольфраме и сталях. Диапазон определяемых содержаний мышьяка 0,0004-0,15 масс. % и сурьмы 0,0003-0,05 масс. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе, с использованием комплексного подхода, сочетающего в себе методы термодинамического моделирования и эксперимента, установлены важные закономерности физико-химического поведения мышьяка, сурьмы, железа и вольфрама в процессах спекания, осаждения и соосаждения. На основе полученных данных были оптимизированы процессы разделения макро- и микрокомпонентов ферровольфрама для одновременного ИСП-АЭС определения мышьяка и сурьмы. Результаты работы являются важными как с фундаментальной точки зрения, в контексте изучения физико-химических закономерностей взаимодействия компонентов ферросплавов в процессах разложения и разделения, так и с практической, в связи с разработкой экспрессных методик определения микрокомпонентов в металлургических материалах.

Основные результаты и выводы:

1. Влияние на интенсивность спектральных линий мышьяка и сурьмы в процессе атомизации/ионизации раствора в ИСП обусловлены главным образом спектральными помехами от вольфрама.

2. С использованием инкрементного метода рассчитаны термодинамические свойства (стандартная энтальпия образования, энтропия, температурная зависимость теплоемкости) для антимонитов калия и натрия, тиосолей вольфрама, мышьяка, сурьмы, вольфрамата свинца.

3. Методом термодинамического моделирования показано и экспериментально подтверждено, что оптимальный состав смеси для спекания ферровольфрама и разделения микро- (мышьяка, сурьмы) и макрокомпонентов (железа, вольфрама) является $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3:\text{S}$ при температуре 500 – 550 °С.

4. Путем сопоставления теоретически рассчитанных Eh-pH диаграмм и эксперимента установлены оптимальные условия извлечения мышьяка, сурьмы соосаждением на гидроксиде железа (III) из вольфрамсодержащих растворов.

5. Путем сопоставления теоретически рассчитанных Eh-pH диаграмм и эксперимента установлены оптимальные условия осаждения железа и вольфрама из кислотных растворов в виде осадка состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$.

6. Установлено, что модель Дубинина-Радушкевича наиболее точно описывает процесс адсорбции мышьяка и сурьмы на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$. Это означает, что адсорбция мышьяка и сурьмы зависит от удельной поверхности и пористости получаемых осадков и протекает в результате химической (ионообменной) реакции.

7. Установлено, что из рассмотренных процедур разделения мышьяка, сурьмы и железа, вольфрама оптимальной является процедура отделения вольфрама и железа в виде осадка $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$. Разработана и аттестована ИСП-АЭС методика определения мышьяка, сурьмы в ферровольфраме, легированных сталях с применением данной процедуры.

Разработанная экспрессная и простая в практическом исполнении методика определения содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфрамах и сталях может найти широкое применение в лабораториях предприятий, осуществляющих контроль качества металлургических материалов.

Разработанный в ходе работы над диссертацией подход может быть использован при решении широкого круга задач, связанных с разделением и концентрированием элементов.

Цитируемая литература

1. Пупышев, А.А. Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой: учебное пособие / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 76 с.
2. Golam Mostafa, A.T.M. Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions / A.T.M. Golam Mostafa, J.M. Eakman // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1995. – Vol. 34. – P. 4577-4582.
3. Golam Mostafa, A.T.M. Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions / A.T.M. Mostafa Golam, M. Eakman James, M. Montoya Mark // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1996. – Vol. 35. – P. 343-348.
4. Касенов, Б.К. Оценка термодинамических свойств антимоноатов щелочных металлов и газообразных ионов SbO^{3-} , $\text{Sb}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$, SbO_4^{3-} / Б.К. Касенов, Б.К. Жакибаев, Ш.Б. Касенова // *Журнал физической химии*. – 1993. – Т. 67. – № 12. – С. 2475-2476.
5. Касенова, Ш.Б. Термодинамические свойства ортоантимоноата натрия Na_3SbO_4 и иона SbO_4^{3-} в стандартном водном растворе / Ш.Б. Касенова, Б.К. Касенов, Е.С. Мустафин, М.К. Алдабергенов // *Журнал неорганической химии*. – 1995. – 40. – № 10. – С. 1677-1679.
6. Майорова, А.В. Изучение процесса соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении макроколичеств железа, хрома в виде Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 / А.В. Майорова, С.Ю. Мельчаков, Т.Г. Окунева, К.А. Воронцова, М.А. Машковцев // *Аналитика и контроль*. – 2017. – Т. 21. – № 3. – С. 281-290.

Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах:

В научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:

1. Майорова, А.В. Теоретическая и экспериментальная оценка эффективности отделения вольфрама и железа для дальнейшего определения мышьяка и сурьмы в ферровольфраме методом ИСП-АЭС / А.В. Майорова, А.А. Белозерова, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуняев, Н.Г. Боярникова // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 41. – № 1. – С. 31-38.

2. Белозерова, А.А. Методика определения мышьяка, сурьмы и висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама и меди методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / А.А. Белозерова, А.В. Майорова, Н.В. Печищева, Н.Г. Боярникова, К.Ю. Шуняев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – № 6. – Т. 82. – С. 10-17.

3. Майорова, А.В. Определение содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / А.В. Майорова, А.А. Белозерова, С.Ю. Мельчаков, М.А. Машковцев, А.С. Суворкина, К.Ю. Шуняев // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 7. – С. 24-33.

В других изданиях:

4. Belozeroва, A. Optimization of a sample preparation method for the determination of arsenic in ferrotungsten and tungsten concentrates by ICP-AES / A. Belozeroва, A. Mayorova, N. Pechishcheva, K. Shunyaev, N. Nemytova. // Proceedings of the 13th Israeli-Russian bi-national Workshop «The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials». – Yekaterinburg, 2014. – P. 24-30.

5. Белозерова, А.А. Теоретические и экспериментальные исследования по отделению матричных компонентов для дальнейшего ИСП-АЭС определения мышьяка в вольфрамовых концентратах и ферровольфраме / А.А. Белозерова, О.В. Евдокимова, А.В. Майорова // Материалы докладов ЦКП Урал-М «Рациональное природопользование и передовые технологии материалов». – Екатеринбург, 2014. – С. 13-17.

6. Белозерова, А.А. Разработка методики пробоподготовки ферровольфрама для определения высокотоксичного мышьяка / А.А.

Белозерова, А.В. Майорова, О.В. Евдокимова // Труды конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых «ТЕХНОГЕН 2014». – Екатеринбург, 2014. – С. 241-245.

7. Belozerova, A. Optimization of the sample preparation procedure for arsenic and antimony determination in ferrotungsten by ICP-OES / A. Belozerova, A. Mayorova, N. Pechischeva, N. Boyarnikova, K. Shunyaev // Proceedings of the Fourteenth Israeli – Russian Bi-National Workshop «The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials». – Ariel, 2015. – P. 88-92.

8. Mayorova, A. Optimization of the sample preparation procedure for ICP-AES arsenic and antimony determination in steel and cast iron / A. Mayorova, A. Belozerova, N. Pechishcheva, K. Shunyaev // Proceedings of the Fourteenth Israeli – Russian Bi-National Workshop «The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials». – Ariel, 2015. – P. 131-137.

9. Белозерова, А.А. Определение мышьяка, сурьмы, висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама и меди / А.А. Белозерова, А.В. Майорова, Н.В. Печищева, Н.Г. Боярникова // Рациональное природопользование и передовые технологии материалов: ежегод. научн.-практ. изд. – Екатеринбург: ООО «ДжиЛайм», 2015. – С. 28-33.

10. Майорова, А.В. Оценка эффективности отделения матрицы пробы при ИСП-АЭС анализе микропримесей в ферровольфраме / А.В. Майорова, А.А. Белозерова, Н.Г. Боярникова, Н.В. Печищева // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. – Краснодар, 2015. – С. 120.

11. Белозерова, А.А. Разработка ИСП-АЭС методики определения мышьяка, сурьмы, висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама и меди / А.А. Белозерова, А.В. Майорова, Н.В. Печищева, Н.Г. Боярникова // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. – Краснодар, 2015. – С. 38.

12. Белозерова, А.А. Разработка ИСП-АЭС методики определения мышьяка, сурьмы и висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама и меди / А.А. Белозерова, А.В. Майорова, Н.В. Печищева, Н.Г. Боярникова // Проблемы

теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXVI Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург, 2016. – С. 108-109.

13. Belozeroва, A. Optimization of operational parameters of ICP-AES spectrometer / A. Belozeroва, T. Okuneva, A. Maiorova, K. Shunyaev // Proceedings of 17th Israeli-Russian bi-national workshop «The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials». – Yekaterinburg, 2018. – P. 158-166.

14. Белозерова, А.А. Разработка ИСП-АЭС методики определения содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме / А.А. Белозерова, А.В. Майорова, А.С. Суворкина // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург, 2018. – С. 70.

15. Пат. 2684730 Российская федерация, МПК G01N 33/20. Способ определения сурьмы и мышьяка в ферровольфраме и ферромolibдене / А.В. Майорова, А.А. Белозерова, К.Ю. Шуняев; заявитель и патентообладатель ИМЕТ УрО РАН (RU). – № 2018110465; заявл.: 23.03.2018; опубл.: 12.04.2019, Бюл. № 11.

16. Пат. 2613311 Российская федерация, МПК G01N 33/20. Способ определения сурьмы и мышьяка в стали и чугуне / А.В. Майорова, А.А. Белозерова, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуняев; заявитель и патентообладатель ИМЕТ УрО РАН (RU). – № 2015151935; заявл.: 12.03.2015; опубл.: 03.15.2017, Бюл. № 8.