

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXIII**

**№ 1**

Москва  
2019

УДК 66.01-52

ББК 24.35

У78

Рецензент:

Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXIII,  
У78 № 1 (211). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 110 с.

В сборник вошли статьи, посвященные актуальным вопросам в области химической технологии материалов современной энергетики и нанотехнологии. Представлены работы в области радиационной и радиохимии, радиоэкологии, технологии изотопов и особо чистых веществ, технологии редких элементов, наноматериалов и нанотехнологии.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на Научно-практической конференции, посвященной 70-летию Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева «Состояние и перспективы развития технологии материалов современной энергетики и наноматериалов».

Сборник представляет интерес для специалистов в области ядерной энергетики и химической технологии.

УДК 66.01-52

ББК 24.35

# Содержание

Научно-практическая конференция, посвященная 70-летию Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева  
«Состояние и перспективы развития технологии материалов современной энергетики и наноматериалов»

Магомедбеков Э.П.

**КАФЕДРА ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ И РАДИОЭКОЛОГИИ В 21 ВЕКЕ..... 7**

Розенкевич М.Б.

**НАУЧНАЯ РАБОТА КАФЕДРЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗОТОПОВ И ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В ПЕРИОД ПОСЛЕ 2009 ГОДА ..... 11**

Степанов С.И., Чекмарев А.М.

**ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ..... 14**

Юртов Е.В.

**ОСНОВНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА КАФЕДРЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИИ РХТУ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА ..... 17**

Юхимчук А.А.

**ТРИТИЕВАЯ НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ В РОССИИ..... 19**

Винокуров С.Е.

**МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ: ОТ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ..... 22**

Ревина А.А., Магомедбеков Э.П.

**ЗНАЧЕНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В СОЗДАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ..... 25**

Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О.

**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МОБИЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ..... 28**

Страполова В.Н.

**ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ КЛАССА «ИСТИННЫЙ ПОГЛОТИТЕЛЬ» С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА..... 31**

Галиева Ж.Н., Волобуев О.И., Ячменев А. А., Игумнов М.С., Геря В.О., Быданов Б.А., Дронов Д.В., Семенов А.А.

**УНИВЕРСАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ (РЗК) В КАСКАДАХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ: РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ, ОСВОЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ..... 33**

Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А.

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ ОТ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ ..... 36**

Данилов С.С., Фролова А.В., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е.

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАТРИЙАЛЮМОФОСФАТНОГО СТЕКЛА ПРИ ВКЛЮЧЕНИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ..... 38**

Обручиков А.В., Меркушкин А.О., Магомедбеков Э.П.

**ТЕКУЩИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КОНТРОЛЯ ЛЕТУЧИХ РАДИОНУКЛИДОВ НА КАФЕДРЕ ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ И РАДИОЭКОЛОГИИ..... 41**

Очкин А.В., Нехаевский С.Ю.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ  $H_2O-HNO_3-UO_2(NO_3)_2$ -ТБФ-ДОДЕКАН..... 43**

Антропова И. Г., Пхйьо Мьинт У

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МУРРАЙИ МЕТЕЛЬЧАТОЙ..... 46**

Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Жуков А.В., Поленов Г.Д., Клименко О.М.

**ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА В ОКСИДЫ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО КВАРЦА..... 49**

Степанов С.И., Бояринцев А.В.

**ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ВОДНЫХ КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМАХ..... 51**

Бояринцев А.В., Степанов С.И., Хтет Йе Аунг, Маунг Маунг Аунг

**ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И СКАНДИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КРАСНЫХ ШЛАМОВ..... 54**

Синегрибова О.А.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ Zr-Nf И ЛАНТАНОИДОВ, ВЫПОЛНЕННЫЕ НА КАФЕДРЕ ТРЭН..... 57**

Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо

**ГЕТЕРОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ ..... 60**

Никулина У.С., Чижевская С.В., Науменко Н.А.

**ГИДРОКЛАССИФИКАЦИЯ КАК ОДИН ИЗ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ПОЧВОГРУНТОВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ РАДИЕВОГО РЯДА ИЛИ РТУТИ ..... 62**

Трошкина И.Д.

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПЕРВИЧНОГО НЕТРАДИЦИОННОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ..... 64**

Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Вацура Ф.Я., Жукова А.А., Пьяе Пьо Аунг, Тарганов И.Е.

**ИМПРЕГНАТЫ И ТВЭКСЫ В ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ..... 66**

Трошкина И.Д., Вацура Ф.Я., Жукова О.А., Тарганов И.Е., Руденко А.А.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ ..... 68**

Трошкина И.Д., Вей Мое Аунг, Пьяе Пьо Аунг, Буракова И.В., Жукова О.А.

**СОРБЦИЯ СКАНДИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ..... 71**

Есимканова У.М., Матаев М.М., Алехина М.Б., Кумарбекова А.Т. <b>ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СКАНДИЯ ИЗ УРАНОВОЙ РУДЫ ФИЛЬТРАЦИОННЫМ МЕТОДОМ.....</b>	<b>74</b>
Мурадова А.Г., Шарапаев А.И., Зайцева М.П., Кузнецова С.А., Юртов Е.В. <b>НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА .....</b>	<b>77</b>
Мурашова Н.М., Полякова А.С. Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. <b>ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЭКСТРАГЕНТ- СОДЕРЖАЩИХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ.....</b>	<b>79</b>
Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. <b>САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ НАНОСТРУКТУРЫ ЛЕЦИТИНА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ .....</b>	<b>81</b>
Козлова Е.В., Шевердяев М.С., Горлевский В.В., Семенов А.А., Волков В.В. <b>РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕРИЛЛИЯ.....</b>	<b>83</b>
Жаворонкова К.Н. Боева О.А. <b>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОДОРОДЕ И ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИЯ ПРОТИЯ НА ПЛЁНКАХ МЕТАЛЛОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ.....</b>	<b>85</b>
Боева О.А., Жаворонкова К.Н. <b>РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА И ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ..</b>	<b>88</b>
Мосеева В.С., Букин А.Н., Пак Ю.С., Марунич С.А., Викулов Д.Д. <b>ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ПРОБООТБОРА СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ТРИТИЯ ИЗ ВОЗДУХА РАБОЧИХ ПОМЕЩЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФАЗОВОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДЫ .....</b>	<b>91</b>
Варежкин А.В. <b>ОБРАБОТКА ВОДЫ НИЗКОГО УРОВНЯ АКТИВНОСТИ ТЕРМОМЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ .....</b>	<b>94</b>
Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю. <b>НОВЫЕ МЕМБРАННЫЕ КОНТАКТНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД.....</b>	<b>97</b>
Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю. <b>РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С ВОДОЙ В МЕМБРАННЫХ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ.....</b>	<b>100</b>
Хорошилов А.В. <b>НОВЫЕ РАБОЧИЕ СИСТЕМЫ И НОВЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ МЕТОДОМ ХИМОБМЕНА .....</b>	<b>102</b>
Хорошилов А.В. <b>КРУПНОМАСШТАБНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ <sup>15</sup>N С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА.....</b>	<b>106</b>

***Научно-практическая конференция,  
посвященная 70-летию  
Института материалов современной  
энергетики и нанотехнологии  
РХТУ им. Д.И. Менделеева  
«Состояние и перспективы развития  
технологии материалов современной  
энергетики и наноматериалов»***

УДК 621.039+ 631.5

Магомедбеков Э.П.

## КАФЕДРА ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ И РАДИОЭКОЛОГИИ В 21 ВЕКЕ

Магомедбеков Эльдар Парпачевич, заведующий кафедрой ХВЭиРЭ, директор ИМСЭН-ИФХ  
e-mail: eldar@muctr.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*В статье изложена история развития кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии в период с 1999 по 2019 годы.*

**Ключевые слова:** радиохимия, радиационная химия, радиоэкология.

## DEPARTMENT OF HIGH ENERGY CHEMISTRY AND RADIOECOLOGY IN THE 21ST CENTURY

Magomedbekov E.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The article describes the history of the development of the Department of High Energy Chemistry and Radioecology in the period from 1999 to 2019.*

**Key words:** radiochemistry, radiation chemistry, radioecology.

В самый разгар разрушительной перестройки в 1990 году заведующий кафедрой профессор П.А. Загорец передал кафедру профессору А.В. Очкину. Важнейшей задачей заведующего кафедрой было удержать преподавательские кадры и сделать кафедру привлекательной для абитуриентов. Царившая в стране радиофобия, обострившаяся вновь после Чернобыльских событий 1986 года, потребовала изменить в 1993 году название кафедры радиационной химии и радиохимии на нынешнее. Инициатива принадлежала А.В. Очкину. Новое название кафедры позволило заниматься проблемами фотохимии, плазмохимии и готовить специалистов для целого ряда отраслей. Таким образом, радиационная химия стала частью более широкой дисциплины – химии высоких энергий. Изменения произошли и в радиохимической технологии. Все больше внимания стало уделяться защите окружающей среды при работе АЭС, были ужесточены нормы радиационной безопасности. В этих условиях был начат приём по специализации «Технология теплоносителей и радиоэкология ядерных энергетических установок», что позволило расширить контакты и организовать подготовку специалистов для АЭС. Особенности взаимоотношения сложились с Калининской АЭС (г. Удомля), с которой было подписано соглашение о целевой подготовке специалистов. Однако надежды на бурное развитие атомной энергетики через 10 лет не оправдались, и к 2001 году финансовая ситуация на кафедре стала ухудшаться, а учебный процесс становился всё более затратным. Это не позволяло кафедре развиваться и привело к существенному сокращению численности персонала. К 2002 году стало ясно, что наступил момент естественной значительной замены преподавательского состава, возникла острая необходимость в существенном

увеличении НИОКР и привлечении внебюджетных средств на кафедру. В этих условиях А.В. Очкин предложил мне, в то время доценту кафедры изотопов, возглавить кафедру.

С 20 мая 2002 года я стал отвечать за состояние кафедры, за организацию учебной, научной работы, за уровень зарплаты всех сотрудников, который был ниже реального прожиточного минимума.

Уже с сентября 2002 года мы начали подготовку магистров из Союза Мьянмы на коммерческой основе, что позволило существенно увеличить заработную плату преподавателей. А научные работы со ФГУП «ПО «Маяк», которыми я руководил, позволили привлечь на кафедру новых сотрудников.

Со мной вместе перешли на преподавательскую работу научные сотрудники кафедры изотопов А.Б. Сазонов, Е.А. Тюпина, М.А. Богородская. Чуть позже, после защиты диссертации, к ним присоединился Ю.С. Пак, который, как и А.Б. Сазонов, работал вместе со мной над проектами, связанными с радиоактивным изотопом водорода – тритием. Задачей новых преподавателей стало знакомство с учебными планами, читаемыми на кафедре курсами «Радиохимия», «Обращение с радиоактивными отходами», «Основы ядерной физики и дозиметрии», «Проектирование радиохимических производств». Для преподавания радиационно-химических дисциплин были привлечены крупные специалисты в данной области – профессор «НИЦ «Курчатовский институт» – ИТЭФ В.М. Бяков, профессор ИФХЭ РАН А.А. Ревина. В настоящее время состав кафедры сменился. На смену ушедшим из жизни профессору В.И. Ермакову (2018 г.) и доценту Л.Н. Растунову (2019 г.), а также перешедшим на другую работу доценту Ю.С. Паку (2011 г.) и доценту А.Б. Сазонову (2018 г.), пришли преподаватели, закончившие кафедру, то есть

радиационщики и радиохимики по специальности. Это доцент И.Г. Антропова и старший преподаватель А.А. Фенин, которые преподают и ведут научно-исследовательскую работу в области химии высоких энергий, радиационной химии и радиационного материаловедения. Доцент А.В. Обручиков, доцент А.О. Меркушкин, ассистент Г.В. Веретенникова занимаются преподаванием и научно-исследовательскими работами в области радиохимической технологии и радиоэкологии.

Сегодня на кафедре работают 12 преподавателей, из них один профессор, 8 доцентов, 1 старший преподаватель и 2 ассистента.

С 2002 года на кафедре проводились работы, связанные с тяжёлым изотопом водорода – тритием:

- разработка аппаратного оформления процесса разделения изотопов водорода низкотемпературной ректификацией [1-2];
- теоретическое и экспериментальное изучение радиационно-индуцированных реакций трития [3-4];
- очистка масляных отходов от трития и его последующий рецикл [5].

До настоящего времени на кафедре проводятся исследования в области классических радиохимических и радиоэкологических задач:

- синтез и испытание новых сорбентов для выделения радионуклидов из газовой и жидкой фаз [6-9];
- исследование бентонитовых глин, используемых в качестве барьерного материала при захоронении РАО [10-14];
- синтез новых радиофармацевтических препаратов, антиоксидантов, наночастиц [15-16].

В период с 2010 по 2013 год кафедра ХВЭиРЭ совместно с кафедрой ТРЭН выполнила работы по Постановлению Правительства № 218 «Разработка масштабной технологии промышленной утилизации ОГФУ с максимизацией конкурентоспособной товарной продукции». В рамках данного проекта разработан и создан узел механоактивации блока

конверсии тетрафторида урана в диоксид урана и тетрафторид кремния [17-18].

Следуя велению времени, кафедра расширяет научные интересы в сфере синтеза и изучения антиоксидантов [19-23], наночастиц различных металлов для медицинской, пищевой и химической отраслей:

- синтез наночастиц металлов в обратномиллярных системах для получения наноматериалов [24-25];
- разработка технологии синтеза радиофармпрепаратов для терапии и диагностики.

В настоящее время мы расширяем свои возможности в области применения радиоизотопов в радиофармацевтической промышленности и микроисточниках тока.

Одним из определяющих показателей, характеризующих уровень научно-технического прогресса сегодня, является степень развития и внедрения в практику микросистемной техники, включающей в себя микроэлектромеханические системы (МЭМС) и микроэлектронные системы (МЭС). На нашей кафедре с 2014 года проводится научно-исследовательская работа, направленная на разработку и создание бетавольтаических источников питания (рис. 1) на основе бета-изотопов ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ). В ходе исследований разработана радиохимическая технология нанесения изотопа никеля-63 на полупроводниковые структуры, получены экспериментальные образцы микроисточников тока и элементов питания [26-28].

В процессе разработки опытного образца источника питания на кафедре создана современная технологическая линия по сборке бетавольтаических источников, позволяющая проводить процесс изготовления и сборки источника в среде сверхчистого азота (рис. 2). В настоящее время разрабатываются микроисточники тока на основе бетавольтаических систем.

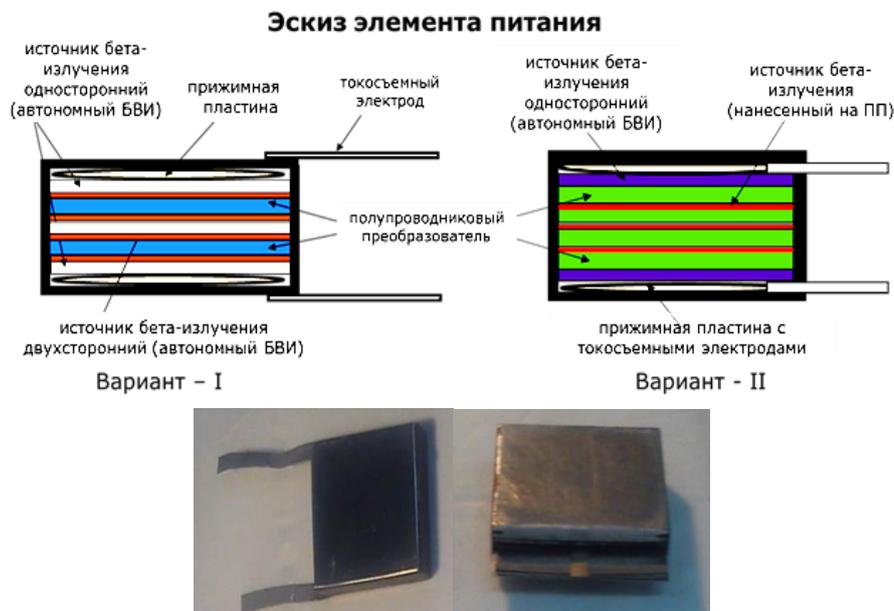


Рис. 1. Компактный бетавольтаический источник длительного использования на базе радиоизотопа никеля-63



Рис. 2. Технологическая линия по сборке бетавольтаических источников

В течение последних пяти лет кафедра активно участвовала в реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка и создание эффективных аппаратов-разделителей для получения кондиционной (с концентрацией 99,8%) тяжелой воды на ФГУП ПО «Маяк».

В ходе проведения исследований создана лабораторная установка ректификации воды под вакуумом (рис. 3). Работа завершилась созданием на ФГУП ПО «Маяк» в 2018 году опытной установки для изотопной очистки теплоносителя [29-31].



- 1 – колонна высотой 3 м;
- 2 – испаритель (150 л);
- 3 – конденсатор;
- 4 – вакуумная система;
- 5 – чиллер (снижение энергозатрат в 3 раза);
- 6 – автоматизированный блок управления;
- 7 – система очистки воды

Рис. 3. Лабораторная установка ректификации воды под вакуумом

Финансирование научных работ по ФЦП за период с 2009 по 2018 годы составило 530 млн. рублей, а хозяйственных работ за тот же период – более 200 млн. рублей.

Полученные средства позволили провести полное переоснащение кафедры радиометрическим и аналитическим оборудованием, а созданные опытные установки открывают новые возможности для решения крупных научно-исследовательских задач.

Кафедра ХВЭиРЭ сегодня – это подразделение ИМСЭН-ИФХ, располагающее современными учебными и научными лабораториями, оснащенными уникальными сертифицированными лабораторными установками для проведения исследований в области радиационной химии, радиохимии и радиоэкологии.

## Список литературы

1. Магомедбеков Э.П., Каграманов З.Г., Сазонов А.Б. Моделирование периодического режима работы ректификационных колонн разделения изотопных смесей водорода // Атомная энергия. 2003. Т. 94. вып. 3, С. 236-239.
2. Sazonov A.B., Magomedbekov E.P., Kagramanov Z.G. Kinetic Method for Hydrogen-Deuterium-Tritium Mixture Distillation Simulation // Fusion Science and Technology 2005. Vol. 44b. № 1. P. 167-170.
3. Sazonov A. B., Magomedbekov E. P. Hydrogen isotope equilibration induced by tritium radiation - ab initio approach to reaction kinetics // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. № 4. P. 1383–1386.
4. Shestakov I. A., Mariyanats A. O., Koroleva V. S., Sazonov A. B. Homogeneous isotope equilibrium of tritium in aqueous solutions of carbohydrates: glucose // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2018. Vol. 318. P. 1333-1338.
5. Sazonov A.B., Veretennikova G.V., Magomedbekov E.P. Interaction of tritium with oils and tritiated waste oil decontamination // Fusion Science and Technology. August 2008. Vol. 54. № 2. P. 584-587.
6. Rastunov L. N., Magomedbekov E. P., Obruchikov A. V., Lomazova L. A. Sorption power - a control test for impregnated carbons for nuclear power plants // Atomic Energy. 2010. Vol. 109. № 1. P. 1–6.
7. Rastunov L. N., Magomedbekov E. P., Obruchikov A.V., Lomazova L. A. Evaluation of the sorbent layer thickness in iodine filters // Atomic Energy. 2011. Vol. 110. №. 1. P. 68–72.
8. Obruchikov A.V., Merkushev A.O., Zakatilova E.I. Composite Silver-Containing Iodine Sorbents Based on High-Porosity Cellular Ceramics // Glass and Ceramics, Vol. 73, No. 7 – 8, November, 2016. P. 240-245.
9. Magomedbekov E.P., Obruchikov A.V. A method for properties evaluation of activated charcoal sorbents in iodine capture under dynamic conditions // Nuclear Engineering and Technology. 2019. Vol. 51. Issue 2. P. 641-645.
10. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Zhukhlistov A.P., Belousov P.E. and Timofeeva M.N. Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions // Minerals 2017, 7(4), P. 49.
11. Konstantin E. German, Mikhail S. Grigoriev, Bogdan L. Garashchenko, Alexander V. Kopytina and Ekaterina A. Tyupina. Redetermination of the crystal

structure of  $\text{NaTcO}_4$  at 100 and 296 K based on single-crystal X-ray data. *Acta Cryst.* (2017).

12. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Тюпина Е.А. Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов // *Журнал прикладной химии.* 2019. Т. 92, № 4. С. 21–28.

13. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A. et al. Transformation of structure and adsorption properties of montmorillonite under thermochemical treatment // *Geochemistry International.* 2019. - Vol. 57, № 3. P. 314 - 330.

14. Krupskaya V., Novikova L., Tyupina E. et al. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites // *Applied Clay Science.* 2019. Vol. 172. P.1–10.

15. Билялова Г.А., Богородская М.А. О влиянии катализатора на выход наночастиц гептасульфида рения в обменной реакции тиосульфата с перренатом // *Вестник Казанского технологического университета* 2012. Т.15. № 14. С. 30-34.

16. Аболенская А.В., Антипкин Н.Р., Богородская М.А. Оптимизация условий маркировки эритроцитов  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  *in vitro* // *Вестник Казан. технол. ун-та.* 2013. Т. 16. № 11. С. 206-209.

17. Magomedbekov E.P., Chizhevskaya S.V., Klimenko O.M., Davydov A.V., Zhukov A.V., Chekmarev A.M., Sarychev G.A. Depleted uranium hexafluoride - technogenic raw material for obtaining high-purity inorganic fluorides // *Atomic Energy.* 2012. Т.111. № 4. P. 282-287.

18. Magomedbekov E.P., Chizhevskaya S.V., Davydov A.V., Zhukov A.V., Klimenko O.M., Sarychev G.A., Kudryavtsev E.M. Interaction of depleted uranium tetrafluoride with silica // *Atomic Energy.* 2012. Т. 112. № 3. P. 226-229.

19. Фенин А.А., Ревина А.А., Антропова И.Г. Радиационно-химические превращения кумаринов в органических растворителях // *Химия высоких энергий.* 2007. Т. 41. № 2. С. 90-94.

20. Семенистая Е.Н., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Антропова И.Г. Изучение стабильности фото- и радиационно-химических реакций комплексов кумаринов с переходными металлами методом ВЭЖХ // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2007. Т. 7. С. 733-740.

21. Одинец А.Г., Орлов О.И., Ильин В.К., Ревина А.А., Фенин А.А., Татарина Л.В., Прокофьев А.С., Антропова И.Г. Радиопротекторные и антиоксидантные свойства геля из бурых морских водорослей // *Вестник восстановительной медицины.* 2015. № 6 (70). С. 89-96.

22. Ревина А.А., Оксентюк Е.В., Фенин А.А. Синтез и свойства наночастиц цинка: роль и возможности радиационной химии в развитии современной нанотехнологии // *Защита металлов.* 2007. Т. 43. № 6. С. 613-618.

23. Суворова А.А., Фенин А.А. Влияние ионов металлов на радиопротекторную активность флавоноидов по отношению к дрожжевым клеткам // *Радиационная биология. Радиоэкология.* 2010. Т. 50. № 2. С. 1-6.

24. Shirokova L.N., Revina A.A., Aleksandrova V.A., Fenin A.A. Radiation-Chemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution of Chitin Derivative // *Inorganic Materials: Applied Research.* 2016. Vol. 7. № 5. P. 730-736.

25. Revina A.A., Magomedbekov E.P., Veretennikova G.V. Synthesis and physicochemical properties of nickel-containing nanoparticles // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60. № 1. P. 64–69.

26. Orlov V.I., Yakimov E.B., Danilin A.B., Magomedbekov E.P. Study of Low Voltage Prebreakdown Sites in Multicrystalline Si Based Cells by the LBIC, EL, and EDS Methods // *Advances in Condensed Matter Physics, Издательство Hindawi Publishing Corporation (United States).* V. 2017.

27. Kharitonov I.D., Merkushev A.O., Veretennikova G.V. et al. Deposition of  $^{63}\text{Ni}$  onto a semiconductor structure of power cells // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60. № 1. P. 23-25.

28. Kharitonov I.D., Mazgunova V.A., Babain V.A., Kostylev A.I., Merkushev A.O., Shemukhin A.A., Balakshin Yu.V., Kozhemyako A.V., Kalmykov S.N., Magomedbekov E.P. A CVD Process for Producing Atomic Current Sources Based on  $^{63}\text{Ni}$  // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60. № 2. P. 158-163.

29. Magomedbekov E.P., Belkin D.Y., Selivanenko I.L., Rastunova I.L. Characteristics of the mass transfer of structured rolled ribbon-screw packings in isotope exchange columns during vacuum water distillation // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2016. Vol. 50. № 4. P. 398-403.

30. Magomedbekov E. P., Belkin D. Y., Rastunova I. L. et al. Simulation and optimization of the deprotonation cascade of a heavy-water moderator // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2017. Vol. 51. № 2. P. 133–141.

31. Belkin D.Yu., Rastunova I.L., Sazonov A.B., Selivanenko I.L., Magomedbekov E.P., Kulov N.N. Water Distillation as a Method of Detritiation of Heavy-Water Moderator // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation).* 2017. v. 51. № 4. P. 384-391.

УДК 66.096.3

Розенкевич М.Б.

## НАУЧНАЯ РАБОТА КАФЕДРЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗОТОПОВ И ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В ПЕРИОД ПОСЛЕ 2009 ГОДА

**Розенкевич Михаил Борисович**, заведующий кафедрой, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики  
e-mail: rozenkev@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Рассмотрены результаты научных исследований, проведенных сотрудниками кафедры в области процессов разделения изотопов легких элементов, и их внедрения на различных предприятиях России и за рубежом.*

**Ключевые слова:** *изотопы легких элементов, физико-химические методы разделения*

## SCIENTIFIC WORK OF THE DEPARTMENT OF ISOTOPE TECHNOLOGY AND HYDROGEN ENERGETIC IN THE PERIOD AFTER 2009

Rozenkevich M.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The results of scientific research conducted by the staff of the department in the field of processes of separation of isotopes of light elements, and their implementation at various enterprises in Russia and abroad are considered*

**Key words:** *isotopes of light elements, physico-chemical methods of separation*

Период 2009-2015 гг. на кафедре характеризуется большим циклом работ, проведенных по контрактам с термоядерными центрами JET (Великобритания) и Ю ITER (Франция). Цель этих работ заключалась в разработке комплексных технологий обращения с тритированными водными и газовыми технологическими и сбросными потоками. В соответствии с концепцией, принятой на большинстве крупных объектах, имеющих дела с большими количествами трития, системы детритизации предусматривают первоначальное окисление всех водородсодержащих соединений до воды с последующим удалением из газового потока паров воды. В случае, если образовавшееся количество тритированной воды велико и извлечение из нее трития экономически целесообразно, используются методы разделения изотопов, позволяющие в конечном счете довести концентрацию трития до продуктовой [1]. В соответствии с упомянутыми выше контрактами, на кафедре проводилось исследование эффективности использования гидрофобных и гидрофильных катализаторов, произведенных в Великобритании, Японии и России в реакции окисления следовых количеств водорода при комнатной и повышенных (до 400°C) температурах. Особое внимание уделялось вопросам работоспособности этих катализаторов при возникновении на объекте пожара. В этом случае катализаторы будут работать в условиях, когда в очищаемом газовом потоке появляются продукты горения, в частности, изоляции электрических кабелей – оксиды углерода, предельные и непредельные углеводороды. Эффект от их присутствия двойной. Во-первых, содержащийся в дымовых газах оксид углерода является каталитическим ядом и отравляет катализаторы,

работающие при комнатной температуре [2]. Во-вторых, на катализаторах, работающих при высокой температуре, органические соединения подвергаются окислению с большим тепловым эффектом, что при определенных условиях может привести к катастрофическому разрушению каталитического реактора. Проведенная на кафедре серия экспериментов позволила сформулировать необходимые условия для выполнения катализаторами своих функций в процессе детритизации даже в условиях пожара и предложены варианты обеспечения их работоспособности [3].

Первый из них основан на использовании в реакторе катализатора с пониженной каталитической активностью в реакции окисления углеводородов при рабочей температуре реактора. В этом случае выходом может быть применение катализатора, способного эффективно окислять водород, будучи неактивным в реакциях углеводородов с кислородом воздуха, например, использование гидрофобных катализаторов, применяемых в пассивных автокаталитических реакторах ядерных станций. Эти катализаторы предназначены для работы при комнатной температуре. Однако, как отмечено выше, платиновые катализаторы, работающие при комнатной температуре, при наличии оксидов углерода в газовом потоке теряют свою активность и в реакции окисления водорода. Кроме того, в случае возникновения пожара отсутствие окисления в реакторе тритий содержащих органических молекул приведет к тому, что в последующей системе очистки, основанной на удалении тритированной воды, эти молекулы не будут задерживаться и, следовательно, произойдет выброс трития в окружающую среду.

Другим возможным способом является разбавление образующихся при пожаре дымовых газов за счет увеличения потока воздуха,

направляемого в каталитический блок системы детритизации. Степень разбавления, требуемая для снижения эффекта критического роста температуры, была оценена по результатам наших экспериментов. Эта величина также определяет максимальное количество горючих материалов в рабочем помещении, обслуживаемом существующей системой детритизации воздуха. Так, например, было определено, что для системы детритизации воздуха реактора JET с максимальным перерабатываемым потоком 500 м<sup>3</sup>/час количество горючих материалов в конкретном вентилируемом помещении должно быть не более 50 кг. Разумеется, из-за значительного увеличения объема газовых потоков, подлежащих детритизации, этот подход хоть и является обоснованным, но не выглядит привлекательно, т.к. значительно увеличивает объем аппаратуры и энергозатраты на обеспечение ее работы.

Наконец, последний предложенный вариант основан на особой конструкции самого каталитического реактора. Применительно к каталитическим реакторам с насыпным катализатором, такой подход может быть реализован применением не только контроля подачи тепла на обогрев реактора, но и контролем скорости отвода тепла из реактора. Если температура катализатора меньше заданной рабочей температуры, подвод тепла обеспечивается нагревом питающего газа. При температуре катализатора, превосходящей заданную рабочую температуру реактора, нагрев питающего газа отключается. В это же время включается циркуляция теплоносителя через реактор и внешний контур охлаждения. В качестве теплоносителя можно выбрать инертный газ с большой теплоемкостью, например, гелий. Холодильник внешнего контура

должен быть спроектирован с охлаждающей способностью, рассчитанной на аварию с наибольшим масштабом предполагаемого пожара.

Другим значимым результатом контрактных работ стала новая технология удаления паров тритированной воды из газовых потоков, основанная на процессе фазового изотопного обмена (ФИО). Ее суть аналогична процессу абсорбционной очистки газов в противоточных колоннах с той разницей, что в целях минимизации образующихся радиоактивных отходов количество природной воды, орошающей колонну, в которую поступает газовый поток с тритированными парами воды, не должно быть больше количества паров, поступающих в колонну с газом. Так, при потоке очищаемого газа в 1000 м<sup>3</sup>/ч со 100% относительной влажностью при 20<sup>0</sup>С количество поступающих паров воды равно 19 кг/ч, а на орошение колонны должно поступать какое же количество природной воды. При обычной линейной скорости газа в насадочных колоннах 1,2-1,5 м/с диаметр колонны должен быть 43-54 см, и, следовательно, плотность орошения колонны водой составит 83-100 кг/м<sup>2</sup>ч, что не превышает 3-5% от предельной для любого типа насадки в колонне. Изучение режимов работы противоточной колонны при такой экстремально низкой плотности орошения и составило содержание проведенного исследования, основные результаты которого можно найти в работах [4,5]. С их использованием в табл. 1 проведено сравнение технических характеристик технологии детритизации газа, основанной на процессе ФИО, с используемой в настоящее время на большинстве крупных тритиевых объектов технологией осушки газа на цеолитах.

Таблица 1. Сравнение технологий детритизации газовых потоков методами адсорбционной осушки и ФИО

Параметр сравнения	Метод детритизации	
	Адсорбция	Фазовый изотопный обмен
Максимальная степень детритизации газа	≤10 <sup>6</sup> *	Не ограничена, зависит только от высоты колонны
Режим проведения процесса	Периодический	Непрерывный
Количество р/а воды как отхода (НТО)	Равно количеству пара в осушаемом газе	Равно или меньше на 10-12% количества пара в осушаемом газе
Сложность технологической схемы	Большое количество переключающихся вентилей, контроллеров газовых потоков, КИП для измерения и регулировки температуры	Контроллеры потока газа и воды, контроль и регулировка температуры не требуется
Расход энергии	≈12 кВт на 1 кг НТО (регенерация сорбента)	Только на подачу потоков в колонну
Объем основных аппаратов при очистке потока газа в 1000м <sup>3</sup> /ч	Около 2 м <sup>3</sup>	Не более 1,2 м <sup>3</sup>

Убедительные преимущества технологии ФИО послужили основанием для того, чтобы ранее принятая в проекте реактора ITER технология детритизации технологических и вентиляционных газовых потоков адсорбционным методом была в 2014 году заменена на технологию ФИО.

Следует отметить, что последнее прошедшее десятилетие показало, что бытовавшее мнение о том, что изотопные технологии для России, мягко говоря, малозначимы, фактологически не подтверждаются. В этот период кафедра принимала участие в ряде

работ, связанных с использованием накопленного опыта сотрудников.

Отметим, в первую очередь, что продолжает спрос на разработанный в конце 80-х годов гидрофобный платиновый катализатор РХТУ-3СМ [6]. В 90-х годах с использованием этого катализатора на кафедре вначале были созданы пилотные установки удаления протия и трития из некондиционной тяжелой воды методом химического изотопного обмена (ХИО) между водой и водородом [7], а затем с нашим участием в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова (ПИЯФ) была запущена

опытно-промышленная установка, решающая те же задачи [8], в которой этот катализатор без замены работает вплоть до настоящего времени [9]. В 2000-х этим катализатором в основном интересовались наши китайские коллеги, которым кафедра по контрактам поставляла небольшие партии катализатора, а в 2018 году он понадобился для большой установки нормализации изотопного состава тяжеловодного теплоносителя реактора ПИК, который запускается в ПИЯФ, и на кафедре была наработана и отправлена в ПИЯФ большая его партия. Следует отметить, что в результате большого объема работ по улучшению характеристик этого катализатора его активность по сравнению с начальной 90-х годов увеличена в 3-5 раз. С таким катализатором в разделительной колонне достигается приемлемая эффективность массообмена в системе даже при комнатной температуре, что позволило начать цикл работ по исследованию возможности реализации в ней эффективного двухтемпературного изотопного обмена.

Кратко перечислю другие работы сотрудников кафедры, которые были проведены в 10-х годах:

- по заказу РосРАО и Радиевого института им. А.Г. Хлопина проведена работа по расчету разделительных колонн и разработке технологической схемы для демонстрационной установки детритизации легкой воды, появившейся после Фукусимской аварии. Проект закончился построенной в Ленинградском отделении РосРАО установкой, с которой можно познакомиться в красивом рекламном фильме [10];
- в 2018 году сотрудники кафедры привлечены к экспертизе большой установки разделения изотопов бора методом ректификации трихлорида бора в г. Саров, для которой ранее в РХТУ были проведены предварительные эксперименты и расчеты, а затем установка была спроектирована и построена в РФЯЦ ВНИИЭФ. При эксплуатации установки появились технологические проблемы, разобраться с которыми теперь поручено нашим сотрудникам;
- по заказу АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара разработана технология, построена и запущена установка детритизации газового потока из бокса, предназначенного для работы с тритием. В установке использованы все технологические стадии процесса, разработанные ранее для Ю ITER, описанные выше;
- на кафедре на основе того же процесса ФИО создан монитор для отбора проб трития из газовых потоков. Его особенность заключается в том, что при контрольном заборе проб воздуха в районах расположения АЭС монитор по сравнению с обычным барботажным пробоотборником обеспечивает на порядок более низкий предел обнаружения трития, что позволяет сократить время отбора проб с десятков часов до 1 часа. Монитор прошел практическую проверку силами специалистов ФМБА России и получил положительную оценку;
- продолжается сотрудничество с предприятием ПО «Маяк», где используется практический опыт кафедры по разделению изотопов водорода методами ректификации и химического изотопного обмена;
- в содружестве с Институтом ядерной физики РАН сотрудники кафедры выполняют важную работу в

рамках крупного международного проекта GERDA – подготовке физического эксперимента по исследованию двойного двухнейтринного бета-распада на ядрах Ge-76, который может дать информацию об абсолютной массе нейтрино. Экспериментальная установка с германиевым детектором находится в подземной лаборатории Гран Сассо (Италия). В этой же лаборатории в 2019 году наши сотрудники запустили созданную ими установку, предназначенную для переработки дорогостоящих отходов Ge-76, возникающих при создании детектора, и доведения их до кондиционного металла со степенью чистоты 99,999%.

#### Список литературы

1. Розенкевич М.Б., Магомедбеков Э.П. Пути решения проблемы газовых выбросов трития // Безопасность окружающей среды. 2009. № 1. С. 90-93.
2. Иванова А.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Каталитическое окисление следовых количеств водорода в тритийсодержащих газовых потоках при возникновении пожара на ядерных объектах // Атомная энергия. 2016. Т. 120. № 2. С. 101-105.
3. Ivanova A. S., Bukin A. N., Marunich S. A., Pak Yu. S., Perevezentsev A. N., Rozenkevich M.B. Safety of Air Detritiation System Operation // Fusion Science and Technology. 2019. V. 75. No. 1. P. 24-35.
4. Perevezentsev A.N., Rozenkevich M.B., Pak Yu. S., Marunich S.A., Bukin A.N. Phase Isotope Exchange of Water as a Gas Detritiation Method// Theoretical Foundation of Chemical Engineering. 2013. V.47. No.1. P. 47-54.
5. Rozenkevich M., Pak Yu., Marunich S., Bukin A., Ivanova A., Perevezentsev A., Lepetit L. Main Features of the Technology for Air Detritiation in Scrubber Column // Fusion Science and Technology. 2016. V.70. No 3. P. 435-447.
6. Способ приготовления платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. 2307708 Рос. Федерация, №2006102805, заявл.31.01.06; опубл. 10.10.07.
7. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Селиваненко И.Л. Детритизация водных потоков и концентрирование трития изотопным обменом в системах с молекулярным водородом ( $H_2-H_2O$ ,  $H_2-Pd$ ) // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 2. С. 131-135.
8. Andreev B., Sakharovsky Y., Magomedbekov E., Park Y., Rozenkevich M., Uborskiy V., Trenin V., Alekseev I., Fedorchenko O. et al. Installations for Separation of Hydrogen Isotopes by the Method of Chemical Isotope Exchange in the "Water-Hydrogen" System // Fusion Technology. 1995. V. 28. No. 3. part 1. P. 515-518.
9. Alekseev I.F., Bondarenko S. D., Fedorchenko O. A., Vasyanina T. V., Konoplev K. A., Arkhipov E. A., Uborskiy V. V. Fifteen Years of Operation of CECE Experimental Industrial Plant in PNPI // Fusion Science and Technology. V. 60. No. 3. P. 1117-1120.
10. <http://rosrao.ru/press-czentr/mediateka/videogalereya/tritium-separation-technology-for-lrw-treatment.html>.

УДК 621.039.59.001.57

Степанов С.И., Чекмарев А.М.

## ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Степанов Сергей Илларионович, заведующий кафедрой, кафедра ТРЭН

e-mail: chao\_step@mail.ru;

Чекмарев Александр Михайлович, профессор, кафедра ТРЭН

e-mail: chekmarv@rctu.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Рассмотрены физико-химические основы новой водно-химической технологии переработки отработавшего ядерного топлива в карбонатных средах – КАРБЭКС-процесса и семейства его производных для переработки различных видов топлива и радиоактивных отходов.*

**Ключевые слова:** отработавшее ядерное топливо, карбонатные растворы, КАРБЭКС-процесс, экстракционный карбонатный аффинаж.

## REPROCESSING OF SPENT NUCLEAR FUEL IN CARBONATE MEDIA – A NEW DIRECTION IN WATER-CHEMICAL TECHNOLOGIES

Stepanov S.I., Chekmarev A.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The physicochemical fundamentals of new water-chemical technology of spent nuclear fuel reprocessing in carbonate media – CARBEX-process and family of its derivatives for reprocessing of different kinds of fuel and radioactive wastes are discussed.*

**Key words:** spent nuclear fuel, carbonate solutions, CARBEX-process, solvent extraction carbonate refining.

В 2008 году была опубликована концепция экстракционной переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных средах [1], получившая название КАРБЭКС-процесс как аббревиатура слов КАРБонатная ЭКСтракция. В основе предлагаемого способа переработки ОЯТ лежали два основных процесса: окислительное растворение урана и/или плутония в водных карбонатных растворах и экстракционная очистка их от растворимых в таких средах продуктов деления (ПД) с использованием в качестве экстрагента четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в подходящем органическом разбавителе. Применение концентрированных растворов карбоната аммония для твердофазной рекстракции карбонатных соединений урана и/или плутония из насыщенных экстрактов (отметим, что это хорошо отработанный в технологии урана процесс) позволяло просто и эффективно выделять последние из растворов и после прокалывания в восстановительной атмосфере получать порошки  $UO_2$  и/или  $PuO_2$  керамического качества для фабрикации новых порций оксидного ядерного топлива.

Если окислительное растворение оксидного уранового ОЯТ в карбонатных средах в присутствии  $H_2O_2$  и последующая осадительная очистка  $U(VI)$  от примесей ПД были предложены ранее японскими исследователями (первые работы появились в 1996 г. [2-3]), то применение экстракционной очистки урана и/или плутония из карбонатных растворов явилось оригинальной и самостоятельной разработкой кафедры ТРЭН.

После опубликования концепции КАРБЭКС-процесса были начаты систематические исследования по всем стадиям переработки ОЯТ в карбонатных средах: окислительному растворению  $U(IV)$  и  $Pu(IV)$  в карбонатных, смешанных карбонатно-пероксидных и карбонатно-фторидных растворах, экстракционному выделению  $U(VI)$ ,  $Pu(IV)$  и  $Pu(VI)$  из полученных растворов, их экстракционной очистки от растворимых примесей ПД, твердофазной рекстракции  $U(VI)$  и  $Pu(VI)$  в виде карбонатных комплексов различного состава, малорастворимых в концентрированных водных растворах карбоната аммония и перевода их в твердые оксиды  $U_3O_8$  или  $UO_2$  при высокотемпературном разложении карбонатных солей.

Значительное внимание было уделено химии разрабатываемых процессов, которая определяла количественные параметры получаемых водных и органических растворов. Так, при изучении окислительного растворения  $U(IV)$  в водных растворах  $Na_2CO_3$  в присутствии кислорода воздуха образуются карбонатные комплексы состава  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ , в то время как в присутствии  $H_2O_2$  – смешанные комплексы  $Na_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$ , растворимость которых более чем в 4 раза выше, чем карбонатных комплексов. Это позволяет получать растворы с концентрацией  $U(VI)$  до 200 г/л, что в значительной степени улучшает экстракционную очистку от ПД.

Окислительное растворение  $UO_2$  как основного компонента оксидного топлива в присутствии  $H_2O_2$

протекает достаточно быстро и полно, особенно при ультразвуковой интенсификации процесса. Растворение  $\text{PuO}_2$  в этих же условиях протекает очень медленно и с низкой растворимостью. Это обусловлено восстановительным воздействием  $\text{H}_2\text{O}_2$  на плутоний, который в четырехвалентном состоянии плохо растворим в карбонатных растворах. Для окисления  $\text{Pu(IV)}$  в  $\text{Pu(VI)}$  требуется применение окислителей другой природы. Хорошие результаты показали персульфаты щелочных металлов и/или аммония. При их применении для окислительного растворения  $\text{PuO}_2$  удается полностью перевести плутоний из топливной композиции в шестивалентном состоянии в карбонатный раствор, в том числе высокотемпературный  $\text{PuO}_2$ , т.е. прокаленный при температурах более  $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ . Окисление  $\text{Pu(IV)}$  до  $\text{Pu(VI)}$  при карбонатном растворении приводит к образованию в растворе комплексов  $\text{Na}_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , поведение которых в экстракционном процессе аналогично поведению карбонатных комплексов  $\text{U(VI)}$ .

Другим эффективным вариантом перевода  $\text{PuO}_2$  в карбонатный раствор является его предварительная конверсия в пероксидное соединение  $\text{Pu}(\text{O}_2)_2$  в концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  или во фторид  $\text{PuF}_4$  растворением в  $\text{HF}$  невысокой концентрации. После смешения фторидного раствора  $\text{PuF}_4$  с карбонатным раствором получается смешанный карбонатно-фторидный раствор, который также может быть использован при экстракционной очистке. Основные результаты, полученные при изучении химии окислительного растворения оксидов  $\text{U(IV)}$  и  $\text{Pu(IV)}$  в карбонатных и смешанных растворах, заключаются в определении состава образующихся комплексов. В карбонатных растворах  $\text{U(VI)}$  образует устойчивые комплексы состава  $\text{Me}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  при  $\text{pH} > 9,0$ ,  $\text{Me}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$  в области  $7,5 > \text{pH} < 9,0$  и при  $\text{pH} < 7,5$  полиядерные комплексы, например,  $\text{Me}_6[(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6]$ . При высоких концентрациях  $\text{U(VI)}$  в карбонатных растворах не наблюдается образование полиядерных карбонатных комплексов.

При растворении  $\text{UO}_2$  в карбонатно-пероксидных растворах образуются как карбонатные комплексы, так и смешанные пероксидно-карбонатные, преимущественно состава  $\text{Me}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2]$ , которые при росте концентрации  $\text{U(VI)}$  переходят в полиядерные  $\text{Me}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_2]$  или  $\text{Me}_6[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_4]$ , причем одна из пероксидных групп, как правило, является мостиковым лигандом. Образование полиядерных пероксидно-карбонатных соединений  $\text{U(VI)}$  является по-видимому причиной высокой растворимости урана в таких растворах.

Окислительное растворение фторидных соединений  $\text{U(IV)}$  или  $\text{U(VI)}$  в карбонатных растворах в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  сопровождается образованием карбонатных, смешанных пероксидно-карбонатных и карбонатно-фторидных комплексов. Среди последних были идентифицированы комплексы состава  $\text{Me}_3[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$ ,  $\text{Me}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2]$  и  $\text{Me}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_4]$ . В смешанных карбонатно-фторидных растворах при высоких концентрациях

$\text{U(VI)}$  также склонен к образованию полиядерных соединений с мостиковым фторидным лигандом.

Экстракционный передел КАРБЭКС-процесса включает два вида экстракции: исчерпывающую – для полного извлечения  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Pu(IV)}$  или  $\text{Pu(VI)}$ , и аффинажную – для очистки урана и плутония или их смесей от ПД. С учетом образования в карбонатных растворах анионных комплексов  $\text{U}$  и  $\text{Pu}$  в качестве основного экстрагента предложено использовать ЧАС, в частности, карбонат метилтриалкиламмония (МТАА) или метилтриоктиламмония (МТОА). Изучение химии экстракции  $\text{U(VI)}$  карбонатом или фторидом (экстракция из карбонатно-фторидных растворов) МТОА показало, что в органическую фазу экстрагируются комплексы того состава, которые в большем количестве представлены в исходном водном растворе. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае с комплексами плутония, хотя химия экстракции карбонатных и смешанных соединений этого элемента изучена пока недостаточно. Исчерпывающая экстракция комплексов  $\text{U(VI)}$  позволяет извлекать уран из растворов окислительного растворения более 99,9 %  $\text{U(VI)}$  в органическую фазу. В то же время, аффинажная экстракция из концентрированных по  $\text{U(VI)}$  карбонатных растворов карбонатом МТОА позволяет достигать коэффициентов очистки от ПД  $10^5\text{--}10^6$ , в зависимости от природы примесей. Эти показатели значительно превышают аналогичные в осадительных процессах и приближаются к показателям известного ПУРЭКС-процесса.

Одним из вариантов замены исчерпывающей экстракции  $\text{U(VI)}$  и  $\text{Pu(VI)}$  из карбонатных растворов может служить осаждение их гидролизированных продуктов или гидролитических полимеров при изменении  $\text{pH}$  карбонатного раствора. После перерастворения отделенных осадков в карбонатном растворе возможно проведение экстракционной очистки от примесей ПД. Важным окончанием экстракционного карбонатного аффинажа является твердофазная реэкстракция концентрированными растворами карбоната и/или бикарбоната аммония. В этом случае в твердую фазу  $\text{U(VI)}$  и/или  $\text{Pu(VI)}$  переходят в форме комплексов состава  $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{Pu})\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]$ , которые после прокаливания в восстановительной атмосфере образуют порошки  $\text{UO}_2$  и/или  $\text{PuO}_2$ , пригодные для фабрикации нового ядерного топлива.

Разработанные элементы концепции КАРБЭКС-процесса могут быть использованы для переработки различных продуктов, получаемых в неводных процессах. В этом случае, могут быть разработаны комбинированные процессы, позволяющие более полно и эффективно извлекать ценные компоненты из ОЯТ.

При газо-фторидной переработке ОЯТ [4] образуются огарки фторирования, содержащие в твердом виде некоторые фториды  $\text{U(IV)}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Pu(IV)}$  и  $\text{Pu(VI)}$ , которые могут быть переведены (доизвлечены) в карбонатный раствор и очищены от примесей ПД в экстракционном процессе. Особенность получаемых при этом карбонатно-

фторидных растворов заключается в коррозионной инактивности свободного фтора, что позволяет проводить все операции с такими растворами даже в стеклянном оборудовании. Получаемые в результате такого комбинированного процесса порошки оксидов урана и плутония содержат не более 0,05% фтора, а коэффициенты очистки U(VI) от фторидов ПД достигают величин  $10^5$ - $10^6$ . В соответствии с применением экстракции из карбонатно-фторидных растворов этот вариант получил название КАРБОФТОРЭКС-процесс.

Еще одним из вариантов комбинированной переработки ОЯТ является сочетание

электрохимического выделения  $PuO_2$  или  $UO_2$  из расплавов на катоде (так называемый катодный осадок) с последующим его анодным растворением в карбонатном растворе и экстракционной очисткой Pu(VI) и/или U(VI) от примесей. Развитие концепции КАРБЭКС-процесса и ее применение для переработки различных видов ОЯТ или радиоактивных отходов позволило предложить семейство процессов, основными стадиями которых являются перевод целевых компонентов ОЯТ в карбонатные растворы с последующей осадительной или экстракционной очисткой от сопутствующих примесей, рис.1.



Рис. 1. Семейство процессов переработки ОЯТ на основе КАРБЭКС-процесса

Во всех предлагаемых схемах конечными продуктами переработки являются порошки диоксидов урана, плутония или их смесей, что позволяет унифицировать аффиновые стадии их получения. В то же время, растворение тех или иных исходных видов ОЯТ или РАО требует отработки уникальных условий, необходимых для перевода в раствор конкретного компонента. За рамки концепции КАРБЭКС-процесса пока вынесены проблемы выделения минорных актиноидов – нептуния, америция, кюрия, а также фракционирования цезия и стронция, йода и технеция. Однако и эти варианты могут быть достаточно эффективно реализованы при работе с карбонатными или карбонатно-щелочными растворами.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что водно-химическая экстракционная переработка ОЯТ в карбонатных средах является новым перспективным направлением ядерно-химических технологий.

#### Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады академии наук. 2008. Т. 423. № 1. С. 69-71.
2. Asano Yu., Tomiyasu H. New reprocessing system using the complex formation of hexavalent actinide ions with carbonate // Proceedings of the 2nd Japan – Korea seminar of advanced reactors. 1996. P. 175-182.
3. Asanuma N., Asano Yu., Tomiyasu H. Concept of a new nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions // RECOD 98. 5 International conference on recycling, conditioning and disposal. Paris (France), SFEN 1998. P. 709-716.
4. Степанов С. И. Радиохимическая переработка отработавшего ядерного топлива: Учебное пособие: в 2 ч. Часть 2. Неводные методы. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 96 с.

УДК 544.77

Юртов Е.В.

## ОСНОВНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА КАФЕДРЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИИ РХТУ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

**Юртов Евгений Васильевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии  
e-mail: nanomaterial@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*В работе рассматриваются основные направления исследований на кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева.*

**Ключевые слова:** наноматериалы. РХТУ им. Д.И. Менделеева

## MAIN AREAS OF RESEARCH IN THE DEPARTMENT OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY OF MENDELEEV UNIVERSITY

Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The paper discusses the main areas of research in the Department of nanomaterials and nanotechnology of Mendeleev University*

**Keywords:** nanomaterials, Mendeleev University

Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ, такие как мицеллярные системы, микроэмульсии, лиотропные жидкие кристаллы и наноэмульсии, являются перспективными средами для химической технологии и медицины [1-6]. На основе самоорганизующихся наноструктур ПАВ можно создать функциональные наноматериалы путем введения нужных реагентов (например, экстрагентов, реагентов для химических реакций, биологически-активных веществ и т.д.).

В медицине самоорганизующиеся наноструктуры ПАВ предлагаются как системы для адресной доставки лекарственных веществ. Изучены свойства органогелей из обратных мицелл, липотропных жидких кристаллов и микроэмульсий на основе лецитина – распространенного ПАВ природного происхождения, основного липидного компонента клеточных мембран. Для использования в медицине и косметике предложены составы органогелей в системе лецитин - вазелиновое масло - вода, жидких кристаллов в системах лецитин - вазелиновое масло - вода и лецитин - жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода и микроэмульсий в системе лецитин - олеиновая кислота - вазелиновое масло - жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода.

В качестве носителей биологически активных веществ особый интерес представляют наноэмульсии с размером капель дисперсной фазы 15-70 нм. Такие нанокапсулы, состоящие из жидкого ядра, окруженного твердой оболочкой, перспективны для инкапсулирования лиофильных лекарственных веществ. Капли наноэмульсии с

твердой оболочкой из молекул ПАВ проникают в клетки, поэтому возможно их использование для доставки лиофильных лекарственных средств в раковые клетки. Оболочка нанокапсул состоит из доменов с различной температурой плавления, что позволяет их использовать в качестве носителей с настраиваемым действием. При адресной доставке будет происходить либо пролонгированное высвобождение лекарственных соединений, либо импульсный выход непосредственно в пораженной области.

Высокопористый полимерный композиционный материал с магнитными свойствами для устранения разливов нефтепродуктов с поверхности воды. Разработанный сорбент представляет собой высокопористый полимерный материал с заданной пористостью от 80 до 95 об.% и с заданным размером пор. Структура пор - открытая.

Сорбент изготавливается из полимерных материалов, обладающих ярко выраженными гидрофобными свойствами. В полимерную матрицу по специальной технологии инкорпорируются магнитные наночастицы, которые придают материалу магнитные свойства. Конечный продукт может формироваться в виде гранул, стержней, листов различной толщины в зависимости от практических целей и конструкции нефтесборщика.

Благодаря магнитным свойствам повышается скорость и эффективность сбора отработанного сорбента. После сбора нефти плавучесть сорбента полностью сохраняется.

В химической технологии самоорганизующиеся наноструктуры ПАВ могут использоваться для разработки новых и усовершенствования существующих процессов разделения веществ. На

кафедре был предложен метод микроэмульсионного выщелачивания – метод извлечения веществ из твёрдого сырья путём его обработки экстрагент-содержащей микроэмульсией [7,8].

За прошедшие годы на кафедре проведен широкий спектр исследований нанодисперсионных структур в системах с соединениями металлов, что открывает новые возможности для получения материалов с новыми свойствами [9-11]. Следует отметить разработку терморегулирующих покрытий, содержащих неорганические наночастицы, с улучшенными эксплуатационными и адгезионными свойствами для космических аппаратов. С 2010 года ведутся работы по получению нанокompозитных покрытий, содержащих наночастицы оксида железа, для ракетно-космической техники. [12].

Разработанное с АО «Композит» терморегулирующее покрытие с наночастицами нанесено на штатные изделия АО «НПП «Геофизика-Космос» и на приборы ООО НПЛ «Метропир» для работы в космосе.

Для полученных наночастиц оксидов железа были разработаны способы модифицирования поверхности наночастиц, были разработаны способы контролируемого создания оболочки диоксида кремния на наночастицах.

Активно проводятся работы в области создания устойчивых дисперсий наночастиц оксидов железа (магнитные жидкости) с различными дисперсионными средами.

Модифицирование магнитных наночастиц оксидов железа люминесцентными веществами позволило приблизиться к созданию средств для люминесцентной магнитной дефектоскопии, обладающих повышенной способностью к обнаружению малоразмерных дефектов в материалах.

Использование наночастиц соединений металлов в качестве наполнителей к полимерам позволяет значительно изменять их физико-химические свойства и получать новые материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Перспективное направление применения таких добавок в качестве замедлителей горения полимерных материалов [13, 14]. Эффективность действия наночастиц соединений металлов основана на различных механизмах. Наночастицы разлагаются или плавятся с большим поглощением тепла и выделением негорючих газов и паров воды. Наночастицы соединений металлов подавляют процессы дымообразования, способствуют образованию коксового остатка, а также влияют на формирование защитного слоя, обеспечивающего изоляцию полимера от пламени и кислорода. Они способствуют деактивации активных частиц, ответственных за развитие цепного процесса горения.

#### Список литературы

1. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства методы получения и перспективные

области применения // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 21-43.

2. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. 2018. Vol. 20. P. 10369-10377

3. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии, 2015. Т.10. № 7-8. С. 5-14.

4. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Лецитиновые органогели в углеводородном масле // Коллоидный журнал. 2003. № 1. С.124-128.

5. Kuzmin A.V., Yurtov E.V. Liquid crystals of lithium dodecylbenzenesulfonate for electric double layer capacitors. //Electrochimica Acta. 2016. V. 187. P. 98-103.

6. Юртов Е.В., Королева М.Ю. Экстракционные жидкие мембраны. //Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 3. С. 163.

7. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология. 2010. Т.11. № 8. С. 479-483.

8. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy. 2018. V.175. P. 278–284

9. Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles obtained by ageing method //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. Т. 509. P. 229-234.

10. Lukashova N.V., Savchenko A.G., Yagodka Yu.D., Muradova A.G., Yurtov E.V. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids //Journal of Alloys and Compounds. 2014. Т. 586. № SUPPL 1. P. S298-S300.

11. Avdeeva A.V., Zang X., Muradova A.G., Yurtov E.V. Formation of Zink-Oxide nanorods by the precipitation method//Semiconductors. 2017. V. 51. № 13. P. 1724-1727.

12. Strapolova V.N., Yurtov E.V., Muradova A.G., Sharapaev A.I. Effect of Magnetite Nanoparticles' Modification on Optical Properties of Solar Absorber Coatings//Journal of Spacecraft and Rockets, Vol. 55, No. 1, 2018, pp. 49-53.

13. Sertsova A. A., Marakulin S. I., Yurtov E. V. Metal Compound Nanoparticles: Flame Retardants for Polymer Composites // Russian Journal of General Chemistry. 2017. Vol. 87. No.6. P. 1395–1402.

14. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов – замедлители горения для полимерных композиционных материалов. Российский химический журнал. 2015. Т. 59. № 3. С. 78-85.

УДК 621.039

Юхимчук А.А.

## ТРИТИЕВАЯ НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ В РОССИИ

**Юхимчук Аркадий Аркадьевич**, зам. начальника научно-исследовательского отделения РФЯЦ-ВНИИЭФ  
e-mail: arkad@triton.vniief.ru

Российский федеральный ядерный центр (РФЯЦ-ВНИИЭФ), Саров, Нижегородская обл., Россия  
607188, г. Саров, Нижегородской обл., пр-т Мира, д. 37

*В докладе приведен обзор работ, выполненных в РФ различными научными организациями по тритиевой тематике за период с 2001 года по настоящее время. Эти работы охватывают практически все области обращения с тритием и его соединениями – от производства до утилизации.*

**Ключевые слова:** *изотопы водорода, тритий, тритиевые технологии, конструкционные материалы.*

## TRITIUM SCIENCE AND TECHNOLOGY IN RUSSIA

Yukhimchuk A.A.

Russian Federal Nuclear Center (RFNC-VNIIEF), Sarov, Nizhniy Novgorod Region, Russia

*In the report it is provided the review of the works that have been performed in the RF by different research organizations in the area of tritium handling since 2001 and until now. The list of the RF activities embraces practically all the areas of handling tritium and its compounds.*

**Key words:** *hydrogen isotopes, tritium, tritium technologies, structural materials.*

В России тритий производился на реакторах АИ, АВ-3, ОК-180, ОК-190, РУСЛАН и Л2 Производственного объединения «Маяк». В настоящее время продолжают эксплуатироваться реакторные установки РУСЛАН и Л2. Выделение трития из литиевых блоков и последующее его доведение до товарного продукта осуществляется на химическом производстве ПО «Маяк». В 2000-2009 годах проведено переоснащение этого производства современными криогенными разделительными установками. В этих работах, кроме ПО «Маяк», принимали участие сотрудники РХТУ им. Д.И. Менделеева и ОАО «Криогенмаш». В настоящее время ПО «Маяк» в полном объеме удовлетворяет потребности различных организаций РФ в тритии и гелии-3 как продукта распада трития, который поставляется на экспорт. Кроме того, на ПО «Маяк» проведены обширные исследования по созданию светоэлементов на основе трития и развернуто их серийное производство.

### Исследования в области фундаментальной и прикладной науки

#### **Мюонный катализ ядерных реакций синтеза**

В России проведен обширный комплекс работ направленных на систематическое изучение явления мюонного катализа ядерных реакций синтеза в смесях изотопов водорода. Результаты этих могут быть обобщены следующим образом.

Получены параметры dt-цикла в широком диапазоне условий для равновесной смеси дейтерия и трития при температурах 20-800К, плотности 0,2-1,2 от плотности жидкого водорода и концентрациях трития 15-86 %. Экспериментально получены данные об основных характеристиках процессов МКЯРС (скорости цикла, выходе нейтронов, коэффициенте прилипания мюона к радиогенному гелию) для более чем 80 наборов условий D/T смеси

являются рекордным по полноте и по точности. Впервые проведены исследования явления мюонного катализа в плотной тройной смеси изотопов водорода при температурах 20-800 К и плотностях 0,4-1,2 от плотности жидкого водорода. Определены зависимости параметров процесса (скорости цикла, выхода нейтронов, потери мюонов в цикле) от температуры и плотности. Зарегистрированы эпитепмальные эффекты в реакциях столкновений нетермализованных мю-атомов с молекулами тройной смеси H/D/T. Детально изучены реакции синтеза, катализируемые мюоном в молекулах dd<sub>2</sub>, tt<sub>2</sub> и рtt.

В ходе экспериментов получено, что в жидкой D/T смеси один мюон может катализировать 120±15 актов синтеза. Это не позволяет говорить о создании энергетического реактора на базе МКЯРС, однако вполне приемлемо для создания монохроматического интенсивного источника нейтронов (ИИН) с энергией 14 МэВ для испытаний конструкционных материалов будущих термоядерных реакторов.

За 20 лет в ходе экспериментов на комплексе ТРИТОН было использовано более 100 кКи трития, при этом, с целью экономии трития, в ряде экспериментов для подготовки различных DT и HDT-смесей тритий использовался многократно. Научная программа, с учетом возможностей фазотрона ЛЯП ОИЯИ, выполнена полностью. В связи с этим принято решение об утилизации комплекса. В 2018 году комплекс ТРИТОН выведен из эксплуатации и в настоящее время проводятся плановые работы по его утилизации. Окончательная утилизация комплекса планируется в 2021 году.

#### **Исследования легких нейтронно-избыточных систем**

Для исследования структуры атомных ядер, находящихся на границе стабильности по отношению к самопроизвольному испусканию

нейтрона, коллаборацией РФЯЦ – ВНИИЭФ и ЛЯР ОИЯИ в 1999–2002 гг. были созданы: система подачи изотопов водорода в ионный источник циклотрона У-400М, обеспечившая получение в ЛЯР ОИЯИ пучка ядер трития с энергией ~58МэВ и интенсивностью  $10^6$  с<sup>-1</sup>, серия уникальных тритиевых мишеней и комплекс их газового обеспечения. В докладе обсуждаются полученные результаты для <sup>4</sup>Н, <sup>5</sup>Н, <sup>8</sup>Не и <sup>8</sup>Не. Дальнейшее развитие работ в этом направлении связано с созданием и запуском в работу в 2017 г. фрагмент-сепаратора АКУЛИНА-2, на котором в настоящее время ведутся ОКР по созданию инфраструктуры для размещения оборудования, обеспечивающего радиационно-безопасное проведение работ с тритиевыми мишенями. Планируется создание помещения 2 класса для проведения работ с тритием общей активностью не более 2,7 кКи. Создание тритиевой инфраструктуры и оборудования планируется завершить в 2021 году.

#### **Интенсивный тритиевый источник (анти)нейтрино**

Одной из фундаментальных проблем физики нейтрино являются поиски электромагнитных свойств этой частицы. Несмотря на отсутствие заряда, предполагается, что нейтрино может обладать электромагнитным моментом. Для измерения магнитного момента нейтрино (ММН) на уровне  $\mu_{\nu} \approx (2-3) \cdot 10^{-12} \mu_B$  сотрудниками ОИЯИ и ВНИИЭФ было предложено использовать интенсивный тритиевый источник нейтрино (ИТИН) активностью 40МКи (4 кг трития), что позволяло получать в компактной сборке потоки (анти)нейтрино на уровне  $6 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ . Дальнейшие работы были направлены на оптимизацию такого ИТИН для проведения измерений ММН с использованием кремниевых криогенных либо (и) германиевых лавинных детекторов. К сожалению, детекторов, способных регистрировать энергию отдачи электронов 10-30 эВ в процессе рассеяния (анти)нейтрино на электроны, создано не было и работы были прекращены. В ходе всех этих работ были проработаны конструкция и технология создания ИТИН, проработаны нормативные и правовые вопросы обращения с большими количествами трития, и разработчики ИТИН готовы обсуждать предложения по возможностям его использования для фундаментальных исследований.

#### **Исследования в области ядерного синтеза**

Тритий является основным компонентом топлива энергетики, основанной на ядерном синтезе. Поэтому, при создании установок ядерного синтеза, одним из основных её элементов, которому уделяется особое внимание, является тритиевый топливный цикл. На сегодняшний день в России на разных стадиях разработки находится несколько установок ядерного синтеза:

- токамак Игнитор - российско-итальянский проект, направленный на осуществление зажигания плотной D-T-плазмы. В качестве одного из возможных мест размещения токамака Игнитор предложена площадка ГНЦ РФ ТРИНИТИ в

Троицке (г. Москва). Одним из аспектов, говорящих в пользу выбора именно этой площадки, является наличие в ТРИНИТИ лицензии на работу с 10 г трития. Исходя из этого ограничения, сотрудниками РХТУ им. Д.И. Менделеева и НИЦ «Курчатовский институт» была предложена оригинальная концепция тритиевого топливного цикла;

- гибридный реактор «синтез – деление» ДЕМО-ТИН (ДЕМО-FNS) (ведущая организация НИЦ «Курчатовский институт»). Данная разработка позиционируется в России как основной источник технологической и научной информации, направленной на поддержку результатов исследований в интересах ДЕМО в области физики горения плазмы, средств управления, тестирования материалов и отработки стационарных режимов работы всех систем токамака. Для данного реактора в НИЦ «Курчатовский институт» разрабатывается проект топливного цикла. Согласно предварительным расчетам максимальное накопление трития в системе составит 1 кг, а суммарное выгорание – 1,8 кг. Для испытаний элементов топливного цикла термоядерных реакторов во ВНИИЭФ (г. Саров) строится специальная инфраструктура;

- мощная лазерная установка для проведения исследований в области инерциального синтеза создается во ВНИИЭФ (Саров). В рамках этого проекта ведется создание инфраструктуры и установок для фабрики ДТ-мишеней и основной камеры взаимодействия. Инфраструктура создается для работы с тритием по 2 классу (2,7 кКи). В настоящее время завершаются работы по изготовлению и монтажу соответствующих установок. Ввод в эксплуатацию первой очереди планируется в 2019 году.

- во ВНИИЭФ при научном руководстве СПбГУТ создана установка ПРОМЕТЕЙ для изучения явления сверхпроницаемости и моделирования процессов короткоциклового разделения D/T смеси и He с помощью сверхпроницаемых мембран. Для пост-ИТРовских установок в Технологическом Институте в Карлсруэ (KIT) создаётся плазменно-мембранная установка ГЕРМЕС. В России разрабатываются новые мембранные материалы на основе ОЦК сплавов ванадия с регулируемой растворимостью водорода, позволяющие удовлетворить условию по допустимому накоплению трития при плазменной генерации надтепловых водородных (D/T) частиц;

- во ВНИИЭФ создан нейтронный источник с плазменным фокусом интенсивностью  $1,3 \cdot 10^{13}$  ДТ нейтронов. Для вакуумирования плазменной камеры перед началом экспериментов, подачи в неё дейтерия или эквивалентной ДТ- смеси, а также утилизации этой смеси по завершению эксперимента была разработана система газового наполнения, позволяющая проводить данные работы в полевых условиях.

### Материалы в тритийсодержащих средах

Работы по данному направлению проводятся во многих научно - исследовательских организациях РФ (ВНИИЭФ, ВНИИНМ им. Бочвара, ВНИИА им. Духова, НИЦ «Курчатовский институт», НИЯУ «МИФИ», ИФХ РАН, СПбГУ, СПбГУТ и ряд других). Основное направление этих работ связано с изучением влияния трития и гелия-3 – продукта распада трития – на служебные характеристики материалов. При этом работы, связанные с насыщением материалов радиогенным гелием-3 методом «трیتیевого трюка» проводятся в первых двух организациях (ВНИИЭФ и ВНИИНМ им. Бочвара). Ведется поиск и разработка новых малоактивируемых материалов в интересах термоядерной энергетики.

В РФ по данному направлению 1 раз в 3 года проводится Международная конференция «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» и ежегодно Школа им. А.А. Курдюмова для молодых ученых и специалистов с одноименным названием [/https://ihism.org/](https://ihism.org/).

### Создание технологического оборудования для работы с тритием и его соединениями

Для решения экологической задачи защиты окружающей среды от выбросов трития в РХТУ им. Менделеева разработана новая технология детритизации технологических и сбросных газовых потоков на основе использования процесса фазового изотопного обмена (ФИО) воды. Разработанная технология заложена в проект системы тритиевой безопасности международного проекта экспериментального термоядерного реактора ИТЭР вместо ранее планируемой системы адсорбционной технологии с молекулярными ситами. На основе этого же принципа в РХТУ разработан высокочувствительный ( $40 \text{ Бк/м}^3$  при времени подготовки жидкой пробы 5 – 10 мин) прибор для определения концентрации трития и НТО в газовой среде.

В ПИЯФ (г. Гатчина, Ленинградской обл.) в тесном сотрудничестве с ЗАО «ДОЛ» и РХТУ им. Д.И. Менделеева создана установка ЭВИО на которой в течение уже более 20 лет проводятся работы по отработке технологии СЕСЕ (комбинированный процесс каталитического изотопного обмена в системе вода-водород на гидрофобном катализаторе с электролизом воды). Используя полученный опыт, в ПИЯФ разработана установка извлечения трития (УИТ) из тяжелой воды реактора ПИК. Установка рассчитана на поддержание концентрации трития в тяжелой воде реактора на уровне не более  $7,4 \times 10^{10} \text{ Бк/кг}$  (2 Ки/кг), при этом из тяжеловодного контура реактора УИТ

позволяет извлекать до  $1,1 \times 10^{16} \text{ Бк}$  трития (30 000 Ки) в год. Также УИТ способна поддерживать изотопный состав тяжелой воды по дейтерию на уровне не менее 99,8 ат.%, для чего обеспечивается извлечение из тяжеловодного контура реактора до 40 кг в год обычной («легкой») воды.

### Создание технологий утилизации тритиевых отходов

В РХТУ им. Д.И. Менделеева и РФЯЦ-ВНИИЭФ проводятся работы, направленные на разработку способов иммобилизации тритийсодержащих жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и доведение их до критериев приемлемости для дальнейшего захоронения.

ВНИИЭФ и ПО «Маяк» разрабатывают новую радиационно-безопасную технологию утилизации тритийсодержащих узлов.

### Изучение влияния трития на окружающую среду и биосферу

Специалистами ВНИИЭФ и ЗАО «Саровские лаборатории» проведен большой цикл работ, связанных с моделированием поведения трития и его соединений в окружающей среде в непосредственной близости от источника его выделения. Авторами проведены исследования радиолитиза под действием излучения трития, дисперсии трития в атмосфере над подстилающей поверхностью со сложным рельефом, окисления НТ в почве почвенными бактериями, вымывания НТО из атмосферы и миграции в ненасыщенном слое почвы, а также усвоение НТО сельскохозяйственными растениями и лишайниками. Ими разработаны модели поведения трития, которые прошли верификацию и валидацию. Эти результаты дают понимание ожидаемых экологических последствий при долгосрочной эксплуатации источника выделения трития в окружающую среду.

В ФМБЦ им А.И. Бурназяна (г. Москва) разрабатывается методология учета биологической опасности трития и его соединений с переходом от оценки соматических нарушений в органах и системах организма к исследованию формирования цитогенетических нарушений, с поиском высокоинформативных и специфичных критериев оценки возникающих трансляционных и пост трансляционных нарушений.

С целью совершенствования нормативной базы по радиационной безопасности персонала и населения и пересмотра принципов дозиметрии трития, для подготовки новой редакции Норм радиационной безопасности, осуществляется оценка поступления соединений трития (НТО и органически-связанного трития (ОСТ)) в клетку и их распределение в цитоплазме клетки, ядре и ДНК.

УДК 621.039.73

Винокуров С.Е.

## МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ: ОТ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Винокуров Сергей Евгеньевич, ведущий научный сотрудник, лаборатория радиохимии

e-mail: vinokurov@geokhi.ru

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

*В обзорной статье приведены результаты выполненных в России исследований по использованию магний-калий-фосфатной матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов различного уровня активности, химического и радионуклидного состава.*

**Ключевые слова:** МКФ матрица, радиоактивные отходы, радионуклид, актиниды, отверждение

## MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE MATRIX FOR SOLIDIFIED RADIOACTIVE WASTE: FROM RESEARCH TO PRACTICAL USE

Vinokurov S. E.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The review article presents the results of studies carried out in Russia on the use of the magnesium-potassium-phosphate matrix for immobilizing radioactive waste of different level of activity, chemical and radionuclide composition.*

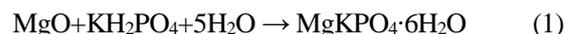
**Keywords:** MKP matrix, radioactive waste, radionuclide, actinides, solidification

Проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО) – ключевая на пути развития атомной энергетики страны, в том числе для перехода к замкнутому ядерному топливному циклу (ЯТЦ), обоснованного как с технологической, так и радиэкологической и экономической точек зрения. Методы и подходы к обращению с РАО требуют оптимизации и выбора наиболее эффективных для соответствия амбициозной и принятой к реализации в настоящее время концепции атомной отрасли – полное отсутствие сбросов РАО в открытую гидросеть, постепенный отказ от подземной закачки отходов, кондиционирование всех видов образующихся отходов, решение проблем накопленных отходов от прошлой военной деятельности, вывод из эксплуатации объектов «ядерного наследия».

Согласно действующих в России норм и правил для иммобилизации РАО, содержащих актинидные элементы, используют цементные и стеклоподобные матрицы. В то же время следует отметить, что использование этих матриц не позволяет эффективно отверждать некоторые новые для ЯТЦ виды РАО (например, растворы с высоким содержанием сульфатов, хлоридов), а также отходы, с которыми необходимо обращаться при выводе из эксплуатации радиационно-опасных объектов (например, иловые отложения промышленных водоемов или облученный графит уран-графитовых реакторов). Следует особо отметить, что существует нормативный запрет на обращение с некоторыми видами РАО (например, содержащих аммоний или радиоуглерод, образующийся из азота в нитридном топливе) при использовании стандартных методов.

В качестве альтернативы цементу и стеклу, для иммобилизации РАО рассматривают

минералоподобные матрицы. Высокотемпературные методы синтеза таких матриц должны включать предварительную радиационно-опасную стадию кальцинации отходов, чрезвычайно требовательны к качеству матрицеобразующей шихты и могут привести к загрязнению окружающей среды летучими радионуклидами. По этим причинам особый интерес представляет минералоподобная магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица [1], синтезируемая при комнатной температуре в водном растворе согласно (1).



Следует также отметить, что практическое использование МКФ матрицы позволит избежать, в отличие от стекла (или керамики), создания дорогостоящих высокотемпературных плавителей, ликвидация которых после окончания срока эксплуатации представляет особую радиэкологическую проблему и в настоящее время не осуществляется. Интерес к данной матрице в последние годы в различных странах мира (США, Китай, Корея, Франция и др.) постоянно увеличивается, что отражено в постоянно растущем количестве публикаций. Следует особо отметить, что ведущие предприятия атомной отрасли России (ФГУП «ПО «Маяк», ФГУП «Горно-химический комбинат», АО «Сибирский химический комбинат» и др.) обращают повышенное внимание на результаты проведенных исследований по разработке МКФ матрицы, что отражается в проведении в настоящее время различных опытно-промышленных испытаний.

Сотрудниками ГЕОХИ РАН, совместно с кафедрой химии высоких энергий и радиэкологии РХТУ и специалистами других организаций, в

последние годы проведен ряд научных исследований и разработок новой технологии отверждения РАО различного происхождения, уровня активности, химического и радионуклидного состава с использованием МКФ матрицы [1-10]. Ниже приведены краткие результаты выполненных исследований. Так, в работе [1] были изучены фазовый состав, морфология частиц и гранулометрический состав коммерческих образцов порошков MgO различной химической чистоты (классификация от «тех.» до «х.ч.»), подготовленных путем термообработки при 1300°C в течение 3 часов для последующего синтеза МКФ матрицы. Установлено, что для получения гомогенного МКФ компаунда с прочностью на сжатие около 15 МПа (нормативные требования – не менее 5 МПа), необходимо использовать порошок оксида магния с размером частиц не более 50 мкм, с средним размером кристаллитов не менее 40 нм. При этом отмечено, что примеси в порошке MgO соединений металлов (кремния, кальция и железа) не оказывают влияния на условия синтеза и механическую прочность компаунда.

В работах [2,3] синтезированы образцы МКФ матрицы при иммобилизации азотнокислых растворов урана, цезия, стронция, натрия, аммония, лантана и железа как имитаторов жидких РАО. Изучены фазовый состав и структура компаундов, а также распределение компонентов РАО. Показано, что компоненты отходов находятся в матрице в составе устойчивых фосфатных соединений. Например, уран в МКФ компаунде находится в форме ортофосфата калия-уранила со структурой природного минерала метаанколеит  $K(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$ . Определены механическая (15±3 МПа), термическая (до 450°C) и радиационная (поглощенная доза 1 МГр) устойчивость компаундов в соответствии с действующими нормативными требованиями. Установлена высокая гидролитическая устойчивость образцов: дифференциальная скорость выщелачивания урана,  $^{239}Pu$  и  $^{152}Eu$  на 28 сутки в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 составляет  $1,7 \cdot 10^{-6}$ ;  $2,1 \cdot 10^{-6}$  и  $1,4 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки), соответственно. Введение в компаунд минеральной добавки - волластонита - привело к снижению скорости выщелачивания радионуклидов до 5 раз.

В работах [4-5] синтезированы образцы МКФ матрицы при иммобилизации имитатора среднеактивных РАО (САО), содержащих актиниды и нитрат аммония. Механическая прочность приготовленных образцов компаундов составляла 10-15 МПа, в том числе после их облучения пучком электронов и источником Cs-137 (поглощенная доза 1 и 0,12 МГр, соответственно), после 30 циклов замораживания/оттаивания (-40...+40°C), а также после 90-дневного погружения в воду. Показано, что выщелачивание компонентов компаунда управляется различными механизмами.

В работах [6-8] проведены исследования возможностей использования МКФ матрицы для иммобилизации высокоактивных РАО (ВАО), в том

числе имитаторов и реальных отходов из хранилищ Хенфорда и ПО «Маяк» после прошлой военной деятельности США и СССР, а также отходов, которые будут образовываться при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторов ВВЭР-1000 (ФГУП «ГХК»). Установлено, что прочность компаундов на сжатие – до 20 МПа. Коэффициент термического расширения в интервале 250-550°C -  $(11,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$  1/°C, коэффициент теплопроводности в интервале 20-500°C – 0,5 Вт/(м·К). Химический выход радиолитически образующегося водорода из матрицы - 0,004 молекул H<sub>2</sub>/100 эВ. Установлена высокая химическая устойчивость полученных матриц к выщелачиванию радионуклидов и других компонентов при различных температурах: индексы выщелачивания  $^{239}Pu$ ,  $^{237}Np$ ,  $^{241}Am$ , стронция и цезия имеют значения в интервале 12-14, а технеция, йода и селена 10-11 [6]. Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см<sup>2</sup>·сутки): Mg –  $6,7 \cdot 10^{-6}$ , K –  $3,0 \cdot 10^{-4}$ , P –  $1,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $^{137}Cs$  –  $4,6 \cdot 10^{-7}$ ;  $^{90}Sr$  –  $9,6 \cdot 10^{-7}$ ;  $^{239}Pu$  –  $3,7 \cdot 10^{-9}$ ,  $^{241}Am$  –  $9,6 \cdot 10^{-10}$ . Показано, что выщелачивание радионуклидов из компаундов в первые 1-2 недели теста происходит за счет растворения ( $^{137}Cs$ ) или промывки ( $^{90}Sr$ ) поверхностного слоя или диффузии из внутренних слоев ( $^{239}Pu$  и  $^{241}Am$ ), а при продолжении теста – при обеднении поверхностного слоя [8].

В работе [9] исследована возможность использования низкотемпературной магний-калий-фосфатной матрицы для решения проблемы иммобилизации ОАО, содержащих радиоуглерод ( $^{14}C$ ) в виде карбоната кальция. Получены высокие показатели предела прочности компаундов на сжатие – 22±5 МПа. Отмечен минимальный унос углекислого газа в атмосферу при синтезе и выдержке образцов в течение 14 суток – не более 3 мас% от исходного количества CaCO<sub>3</sub>. Скорость выщелачивания карбонат-иона из компаундов на 28-е сутки контакта с водой составляет не более  $10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки), остальных компонентов компаунда – не превышает  $10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки).

В работе [10] описаны результаты исследования возможности применения МКФ матрицы для кондиционирования жидких САО сложного химического состава радиохимического производства ФГУП «ПО «Маяк». Синтезированы образцы компаунда (рис. 1) и установлено соответствие показателей его качества (механическая прочность, радиационная устойчивость, устойчивость к термическим циклам, водоустойчивость) действующим нормативным требованиям. Проведены успешные опытные испытания технологии кондиционирования САО при масштабировании до 200 л, что указывает на перспективность применения технологии для решения проблемы промышленной иммобилизации САО.

Таким образом, показано, что МКФ матрица может стать универсальным материалом, применение которого позволит внести значительный вклад в решение проблемы обращения с РАО.

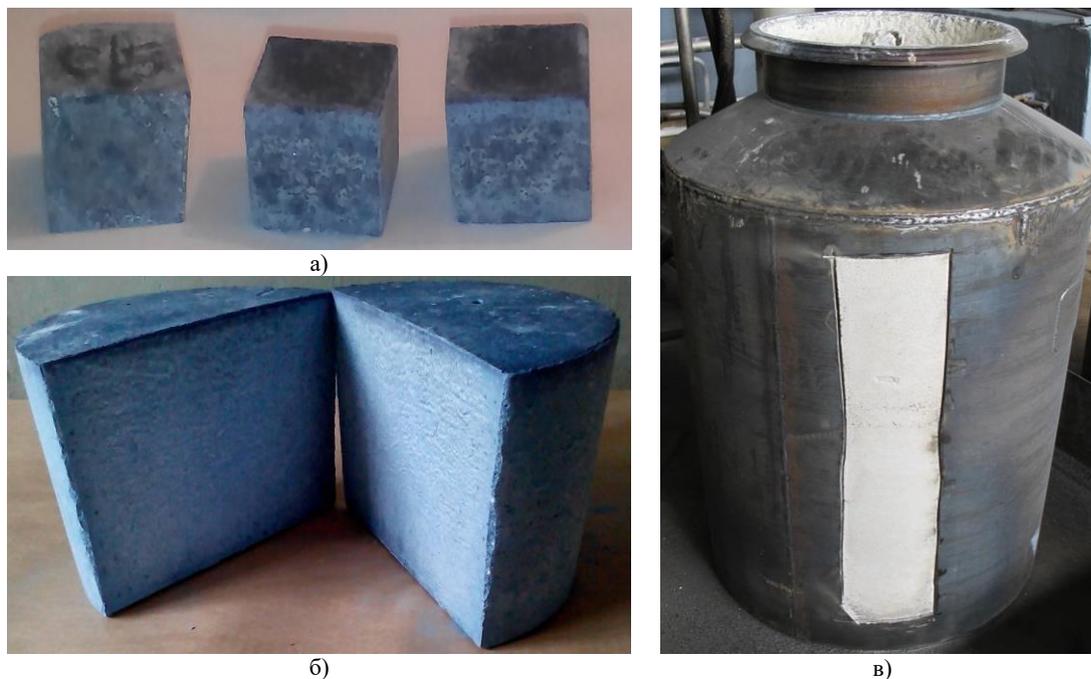


Рис. 1. Внешний вид образцов МКФ компаунда объемом 8 см<sup>3</sup> (а), 20 л (б) и 200 л (в) с иммобилизованным модельным раствором САО ФГУП «ПО «Маяк» [10]

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10539).

#### Список литературы

1. Винокуров С. Е., Куликова С. А., Крупская В. В., Тюпина Е. А. Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 4. С. 450-457.

2. Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Krupskaya V. V., Myasoedov B. F. Magnesium Potassium Phosphate Compound for Radioactive Waste Immobilization: Phase Composition, Structure, and Physicochemical and Hydrolytic Durability // Radiochemistry. 2018. V. 60. N 1. P. 70-78.

3. Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Belova K. Yu., Rodionova A. A., Myasoedov B. F. Phase Composition, Structure, and Hydrolytic Durability of a Uranium-Containing Magnesium Potassium Phosphate Compound // Radiochemistry. 2018. V. 60. N 6. P. 644-647.

4. Винокуров С. Е., Куликова С. А., Крупская В. В., Мясоедов Б. Ф. Магний-калий-фосфатная матрица для отверждения среднеактивных отходов, содержащих актиниды и нитрат аммония // Радиоактивные отходы. 2018. № 2(3). С. 105-113.

5. Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Krupskaya V. V., Danilov S. S., Gromyak I. N., Myasoedov B. F. Investigation of the leaching behavior of components of

the magnesium potassium phosphate matrix after high salt radioactive waste immobilization // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. V. 315. N 3. P. 481-486.

6. Vinokurov S. E., Kulyako Yu. M., Slyuntchev O. M., Rovny S. I., Myasoedov B. F. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices // J. Nucl. Mater. 2009. V. 385. N 1. P. 189-192.

7. Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Myasoedov B. F. Magnesium Potassium Phosphate Compound for Immobilization of Radioactive Waste Containing Actinide and Rare Earth Elements // Materials. 2018. V. 11. N 6. ID. 976.

8. Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Myasoedov B. F. Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // Nuclear Engineering and Technology. 2019. V. 51. P. 755-760

9. Dmitrieva A. V., Kalenova M. Yu., Kulikova S. A., Kuznetsov I. V., Koshcheev A. M., Vinokurov S. E. Magnesium-Potassium Phosphate Matrix for Immobilization of <sup>14</sup>C // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91, N 4, P. 641-646.

10. Колупаев Д.Н., Слюнчев О.М., Ремизова В.А., Бобров П.А., Орлова В.А., Винокуров С.Е., Куликова С.А., Мясоедов Б.Ф. Кондиционирование жидких среднеактивных отходов сложного химического состава с использованием низкотемпературной фосфатной матрицы // Вопросы радиационной безопасности. 2018. № 1 (89). С. 3-11.

УДК 541.15 + 541.183 + 543.544

Ревина А.А., Магомедбеков Э.П.

## ЗНАЧЕНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В СОЗДАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

**Ревина Александра Анатольевна**, профессор, кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии

e-mail: Alex\_revina@mail.ru;

**Магомедбеков Эльдар Парпачевич**, Заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии

e-mail: eldar@rctu.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Роль радиационной химии в области фундаментальных и прикладных исследований в современной нанотехнологии связана с её потенциалом в иницировании и изучении механизма процессов как в гомогенных, так и гетерогенных системах с возможностью синтеза нанокмозитов с заданными свойствами и функциональной активностью.*

**Ключевые слова:** наночастицы, обратные мицеллы - микрореакторы, ионизирующее излучение, нанокмозиты.

## RADIATION-CHEMICAL CONTRIBUTION INTO FUNCTIONAL NANOMATERIALS R&D

Revina A.A., Magomedbekov E.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The radiation chemistry role in the field of fundamental and applied research in modern nanotechnologies is linked to its high potential proven in initiation and studies of the processes taking part in homogeneous and heterogeneous systems for creation of nanocomposites with predetermined properties and functional activity.*

**Key words:** Nanoparticles, reverse micelles- microreactors, ionizing radiation, nanocomposites.

### Введение

Важной проблемой современного материаловедения во всех областях науки и техники является создание и внедрение наноматериалов с заданными свойствами и управляемой функциональной активностью. Решение этой проблемы зависит от уровня теоретических междисциплинарных подходов и знаний, наличия современной экспериментальной базы для получения, изучения свойств и функциональной активности наноматериалов.

Принципиальное значение малоразмерных объектов - высказано в 1959 г. Нобелевским лауреатом физиком Ричардом Фейнманом о фантастических перспективах изготовления материалов и устройств на атомном или молекулярном уровне. Обращено внимание на необходимость учета квантовых эффектов в небольших атомных ансамблях, указано на важность понимания биологических явлений. Большие надежды возлагались на химический синтез наноструктур, подчеркивая что законы физики не запрещают конструирования наночастиц (НЧ) на атомно-молекулярном уровне, используя молекулярную сборку “снизу-вверх”.

В более ранние годы внимание многих исследователей было сосредоточено на получении и изучении свойств металлов в коллоидном состоянии. Майкл Фарадей (1857г.) синтезировал коллоидное золото с размером частиц от долей микрометра до 10 нм [1]. В первой половине XX века были выполнены работы в ФХИ им. Л.Я. Карпова под

руководством А.Н. Бах по платиновым золям, которые можно использовать в электрохимических реакциях в качестве активных микроэлектродов [2,3].

В 1946 г. акад. А.Н. Фрумкину было поручено в Институте физической химии АН СССР создать новое научное направление - изучение воздействия радиации на вещества и материалы. Лабораторию радиационной химии возглавила Н.А. Бах. На I-ом совещании по радиационной химии АН СССР в 1955г. были представлены результаты исследования радиационной стабильности коллоидных растворов солей металлов и их оксидов [4]. Со второй половины 50-годов радиационная химия начала развиваться в качестве самостоятельной науки. В 1955 г. П.А. Загорец, заведующий кафедрой химической физики на физхиме МХТИ (с 1959г. стала кафедрой радиационной химии и радиохимии) направил двух будущих специалистов химиков-технологов в ИФХ в лабораторию Н.А. Бах на дипломную практику (Шубина В.Н. и Ревину А.А.). Совместные научно-исследовательские работы между РХТУ и ИФХЭ по многим направлениям, включая радиационную химию и нанотехнологию, успешно продолжают.

Большая заслуга советских ученых Бах Н.А., Долина П.И., Петровского В.И., Зорина Д.М., Глазунова П.Я., Павлова Ю.С. в создании в ИФХ АН СССР установок мкс-, не-импульсного радиолиза на базе ускорителей электронов У-12, У-10 [6,7]. Исследования реакционных центров в водных и водно-органических растворах в присутствии ионов металлов (Henglein А.1993; Ершов Б.Г.1995;

Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. 1997) определили «радиационно-химический» подход к синтезу, изучению свойств и функциональной активности наночастиц металлов и созданию на их основе наноматериалов [8-13]. Более того, изучение кинетики первичных актов формирования и преобразования наночастиц металлов в водном пуле обратных мицелл (ОМ) позволило подтвердить механизм их сборки «снизу-вверх» и эволюционных превращений при хранении образцов.

### ОБРАТНЫЕ МИЦЕЛЛЫ – микрореакторы для получения наночастиц

Использование обратномиецеллярных растворов для формирования наночастиц металлов [11-13] позволило разработать метод радиационно-химического синтеза стабильных наночастиц в жидкой фазе и получения на их основе новых композитных материалов с заданными свойствами - оптическими, каталитическими, магнитными, бактерицидными и антикоррозионными.

Возможность проведения синтеза в обратномиецеллярных растворах (ОМР), прозрачных в широком диапазоне спектра, определяет возможность применения различных современных экспериментальных методов детектирования и

изучения свойств наночастиц: UV-VIS спектрофотометрии, люминесцентного анализа, ВЭЖХ, ГХ, ТСХ, фотонной корреляционной спектроскопии и др. В своей совокупности данные методы позволяют фиксировать ключевые моменты формирования наночастиц, контролировать их эволюционные изменения в полимерных (прозрачных) пленках, определять не только их оптические характеристики, но исследовать функциональную активность наноструктурных образований и супрамолекулярных ансамблей.

Схема обратной мицеллы представлена на рис.1, спектры оптического поглощения ОМ растворов НЧ Re – на рис. 2. Данные по синтезу НЧ Re, их стабильности в растворах и в адсорбированном состоянии недостаточно, чтобы их использовать для создания нанокомпозитов на их основе. Представляет интерес использовать НЧ Re для упрочнения наноматериалов за счет биметаллических частиц. Спектры НЧ Re расположены в УФ-части спектра,  $\lambda_{\max}$  довольно узких полос поглощения смещаются батохромно при увеличении концентрации соли в ОМР, что согласуется с данными по размерам. Приведены данные только по зависимости размеров НЧ от дозы облучения и концентрации соли в ОМР.

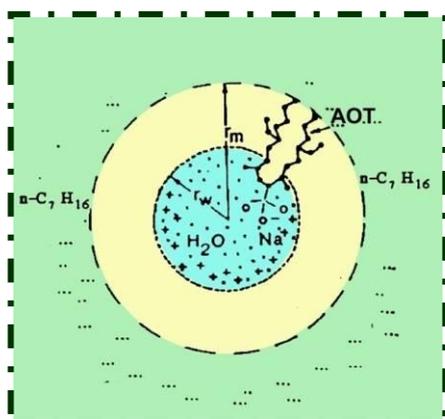


Рис.1. Схема обратной мицеллы:  $r_m$  и  $r_w$  мицеллы и водного пула.  
 $\omega = [H_2O]/[AOT]$ .

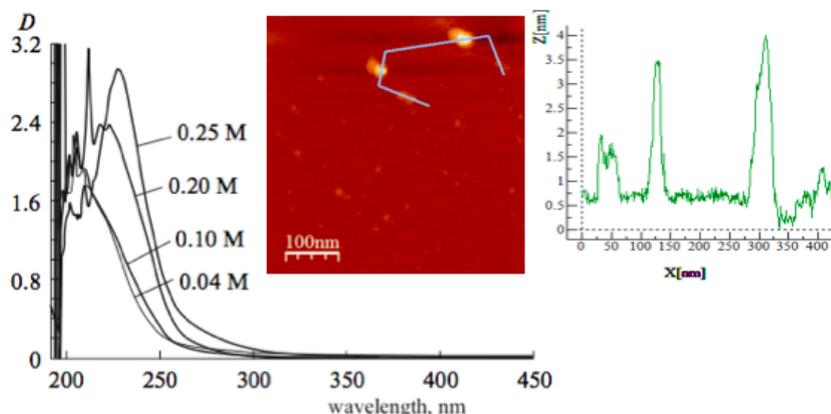


Рис. 2. Спектры оптического НЧ Re рад-хим. ( $\omega = 5.0$ ), доза 15 кГр,  $[NH_4ReO_4] = [Re^{7+}] = 0,04M-0,25M$   
Вставка: АСМ- изображение

После удаления кислорода из ОМ-растворов, содержащих разные концентрации соли Re, ячейки запаивались и облучались потоком быстрых электронов UELV-10-10-T ускорителя при мощности дозы 3 кГр/с. Поглощенная доза от 10 до 30 кГр. На основании АСМ - измерений размеры НЧ Re в образцах при дозах облучения: 10кГр, 20 кГр и 30 кГр были, соответственно - 2-4 нм, 2.5 - 6.0 нм.

Спектральные характеристики других НЧ металлов и биметаллов можно найти в соответствующих приведенных публикациях, например: НЧ Ag [11], НЧ Pd [15, 16], НЧ Ni[17,18], НЧ Re [19].

### Преимущества формирования в ОМС наночастиц металлов, стабильных в жидкой фазе и в адсорбированном состоянии, при использовании радиационно-химического синтеза:

- ❖ Стабильность в жидкой фазе и в адсорбированном состоянии;
- ❖ Отсутствие стабилизаторов в ОМС и оптическая прозрачность среды.
- ❖ Варьирование условиями синтеза (концентрации компонентов ОМС), и параметрами ОМС.
- ❖ Позволяет контролировать и управлять размерами и содержанием НЧ в различных образцах.

- ❖ Возможность широкого варьирования условий синтеза НЧ и модифицирования ими материалов.
- ❖ Различные физико-химических методы модифицирования НЧ металлов композитных материалов различной природы, пористости, включая радиационные методы внедрения НЧ в мелкопористые материалы in situ, т.е. в ОМР в момент синтеза НЧ.

### Список литературы

1. Faraday M. Colloidal Au. // M. Phil. Trans. Roy. Soc. 1857. 147. 145
2. Frumkin, A. // Trans. Farad. Soc. 1935. 31. 69.
3. Бах Н.А., Раков А.А. Электрохимия Pt-золей. Природа электропроводности зольей // Журнал физической химии. 1937. Т. 10. Вып. 1. С.18.
4. Бах Н.А., Нанобашвили Е.М. Действие рентгеновского излучения на стабильность зольей окисей металлов // Сборник работ по радиационной химии. Изд. АН СССР. 1955. С. 111-122.
5. Морохов И.Д., Трусов Л.И. // УДМ. М.:Атомиздат. 1977 г.
6. Пикаев А.К. Импульсный радиолитиз воды и водных растворов. М.: Наука. 1965. 259 с.
7. Revina A.A. Transient Species of Alkylketone Radiolysis // Proceedings of 10-th Conference on Radioisotopes, Tokyo 1971. P. 386-391.
8. Tausch-Tremi, Henglein A., Lilie J. Reactivity of Silver Atoms in Aqueous Solutions. II. Pulse Radiolysis Study // Ber. Buns. Phys. Chem. - 1978. V. 82. P. 1335.
9. Ershov B.G., Henglein, A. // J. Chem. Phys. - 1992.
10. Pileni M.P. Reverse Micelles as Microreactors // J. Phys.Chem. 1993. V. 97. P. 6961.
11. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. Влияние различных факторов на образование

наноагрегатов Ag в обратных мицеллах //ХВЭ. 1997. Т. 31. С.353-35.

12. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Алексеев А.В., Хайлова Е.Б., Володько В.В. Rad-Chem синтез стабильных НЧ металлов. // Нанотехника. 2005. № 4. С. 105-111.

13. Ревина А.А.. Патент РФ № 2212268. 2003. Система модифицирования объектов наночастицами. Приоритет 10.08.2001г.

14. Танасюк Д.А., Цетлин В.В., Ревина А.А., Ермаков В.И. Электропроводность и электролиз в обратных мицеллах // Научное открытие. 2013. Т. 14. № 1. С. 44.

15. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Дубинчук В.Т., Ларионов О.Г. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. С.55-60.

16. Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Коломиец Л.Н., Ревина А.А., Волков А.А. Использование газовой и жидкостной хроматографии для исследования адсорбционных свойств наноматериалов и сорбентов, модифицированных стабильными наночастицами металлов // Сб. "Хроматография на благо России". Изд-во "Граница". 2007. С. 41- 58.

17. Горностаева С.В., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. Синтез и свойства наноразмерных частиц никеля и нанокомпозитов на их основе // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 4. С. 400-403.

18. Ревина А.А., Кузнецов М.А., Чекмарев А.М. Физико-химические свойства наночастиц рения, полученных в обратных мицеллах // Доклады Академии Наук, Химия. 2013. Т. 450. № 1. С. 47-49.

19. Ревина А.А., Кузнецов М.А., Бусев, С.А., Боева О.А., Жаворонкова К.Н. Физико-химические и каталитические свойства наночастиц рутения, полученных в обратных мицеллах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т.49. № 4. С. 434-441.

УДК 620.92+ 621.31

Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О.

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МОБИЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

**Слепцов Владимир Владимирович**, заведующий кафедрой, кафедра «Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии»

e-mail: 08fraktal@inbox.ru;

**Зинин Юрий Викторович**, ведущий инженер, кафедра Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии»

e-mail: akizin@mail.ru;

**Дителева Анна Олеговна**, ассистент, кафедра Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии»

e-mail: anna.diteleva@mail.ru;

Московский авиационный институт (Национальный Исследовательский Университет), Россия

125993, Москва, Москва, Волоколамское шоссе, д. 4

*В работе представлен анализ перспективы развития мобильной энергетики. Показана необходимость развития возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и связанные с этим проблемы. Описан один из вариантов интеллектуального источника накопления, хранения и транспортировки электрической энергии.*

**Ключевые слова:** электроэнергетика, энергетика, электрическая энергия, источники энергии.

## FUTURE DEVELOPMENT OF THE MOBILE ENERGY

Sleptsov V. V., Zinin, Yu.V., Diteleva A. O.

Moscow aviation Institute (national Research University), Russia, Moscow, 125993, Volokolamsk highway, 4

*The paper presents an analysis of the prospects for the development of mobile energy. The necessity of development of renewable energy sources (RES) and related problems are shown. One of the variants of the intellectual source of accumulation, storage and transportation of electric energy is described.*

**Key words:** electric power industry, power engineering, electric energy, energy sources.

Перспектива развития мировой энергетики должна максимально соответствовать основным стратегическим вызовам современного общества.

К основным технологическим трендам в электроэнергетике, которые однозначно свидетельствуют о кардинальных изменениях, которые будут происходить в этой отрасли, относят:

1. Рост и снижение себестоимости генерации электроэнергии из ВИЭ приведёт к снижению стоимости генерации по другим видам источников энергии. Произойдёт оптимизация проектов в энергетике и сроков их окупаемости.

2. Активное распространение получит и будет развиваться опережающими темпами индивидуальная и распределенная электроэнергетики.

3. В связи с нестабильностью генерации из ВИЭ получат массовое развитие системы накопления и перераспределения электроэнергии для сглаживания пиков генерации и потребления.

4. Накопление и оптимальное распределение электроэнергии превратится в самостоятельный вид деятельности на энергетических рынках.

5. Транспортные системы, системы отопления будут ускоренно переходить на электрическую тягу и электрические системы обогрева.

6. Получат ускоренное развитие системы ускоренного заряда, системы сбора и рекуперации энергии.

В первую очередь будут динамично развиваться возобновляемые источники энергии (ВИЭ). Это приведет к созданию целого ряда новых отраслей промышленности, таких как электрический транспорт, домашние хозяйства и другие индивидуальные потребители, крупные генерирующие станции и промышленные предприятия, мобильные электронные устройства. Появится новый экологически чистый транспорт (автомобильный, морской, речной, воздушный и комбинированный), индивидуальные и распределенные источники и накопители электрической энергии, энергоэффективные жилые и промышленные здания и сооружения, а также оперативные средства сбора и сверхбыстрой обработки информации.

### СТРУКТУРА УСТАНОВЛЕННОЙ МОЩНОСТИ В МИРЕ (%)

ИСТОЧНИК: BLOOMBERG NEW ENERGY FINANCE.

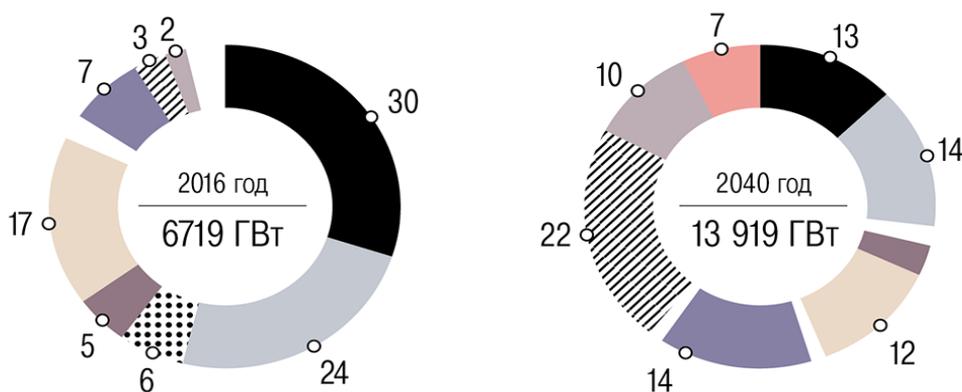


Рис. 1. Структура установленной мощности в мире (%)

ПРОГНОЗ СТОИМОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ИТ (1кВт <sup>ч</sup> )			ПРОГНОЗ РЫНКОВ ИСТОЧНИКОВ ТОКА (млрд. дол. США)				
ВИД ИТ	2017	2030	ВИД ИСТОЧНИКА ТОКА	2017	2025	2030	2040
Химический Источник Тока (LI-ION)	\$300-700	\$130-300	Индивидуальные накопители тока	0.2	25	85	250
Химический Источник Тока (PB)	\$75-400	\$45-150	Промышленные накопители тока	0.8	5	65	320
Супер Конденсаторная Структура	\$1000-4000	\$300-1000	Аккумуляторы электротранспорта	16	120	245	365
ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	\$4000-10000	\$2500-5000	Аккумуляторы мобильных устройств	55	85	150	280
			<b>ИТОГО:</b>	<b>72</b>	<b>235</b>	<b>545</b>	<b>1215</b>

Рис. 2. Перспективы развития рынков источников тока

В связи с появлением новых источников электрической энергии появляются соответствующие проблемы, которые необходимо эффективно решать:

1. В связи с тем, что опережающими темпами будут расти ВИЭ для индивидуального потребления, возникает проблема тотального учёта и контроля источников и потребителей электроэнергии.

2. Необходимо организовать оперативную систему сбора, перераспределения и оплаты электроэнергии.

3. Существенным моментом является обеспечение комплексной системы личной и общественной безопасности при использовании мобильной электроэнергии на транспорте (особенно беспилотном) и в целом ряде других практически важных случаях.

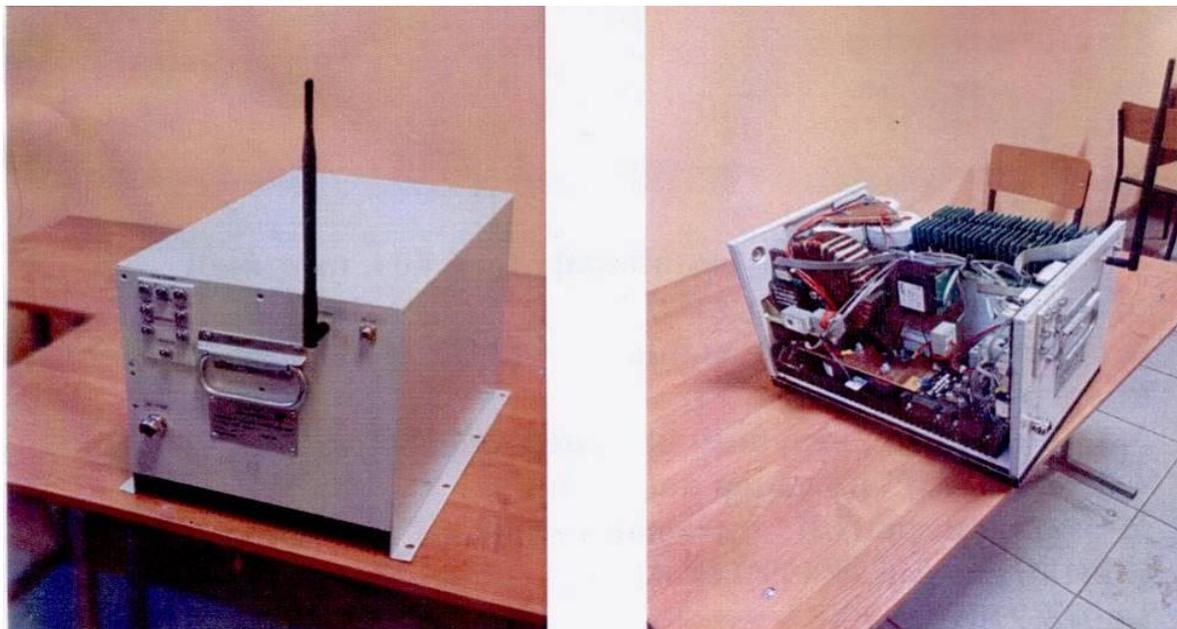
4. Контроль и оперативное обеспечение качества производимой электроэнергии.

Поэтому создание интеллектуальных источников накопления, хранения и транспортировки электрической энергии, которые позволяют

полностью контролировать все процессы генерации, потребления и транспортировки энергии за счет встроенных систем контроля и оперативной обработки информации и которые обеспечат комплексное решение указанных проблем, является актуальным и своевременным.

Один из вариантов такого интеллектуального источника накопления, хранения и транспортировки электрической энергии представлен на рисунке 3.

Основным назначением является обеспечение бесперебойного питания в условиях ненадежного внешнего электроснабжения, а также непрерывный автоматизированный контроль за собственным состоянием и состоянием потребителя энергии с возможностью дистанционного управления режимами работы. В его состав входят: аккумуляторная батарея, батарея суперконденсаторов, преобразователь-коммутирующая аппаратура, устройства балансировки батарей, система стабилизации режима, микроконтроллерная система, преобразователь Wi-Fi,



**Рис. 3. Гибридный источник накопления хранения и транспортировки электрической энергии**

Гибридный источник накопления хранения и транспортировки электрической энергии обеспечивает:

- работу электропривода как при наличии напряжения питающей сети, так и при его отсутствии в условиях повышенной нагрузки на привод;
- текущий контроль параметров работы при заряде, разряде и хранении и выдачу результатов на систему управления по радиоканалу;
- защиту составных частей от КЗ, переразряда и перезаряда;
- текущую диагностику состояния и выдачу результатов на систему управления по радиоканалу.

Развитие мобильных систем хранения и накопления электрической энергии обеспечивает развитие электротранспорта, возобновляемой энергетики, систем информационного обмена, безопасности и целого ряда других областей

применения. Однако на сегодняшний день динамика развития энергоёмкости существующих устройств существенно ниже, чем требуется для эффективного использования в автомобилестроении и возобновляемой энергетике.

Это в первую очередь связано с тем, что рост удельной энергоёмкости химических источников тока (ХИТ) приводит к существенному снижению безопасности и эксплуатации. Существующие технологии производства ХИТ и сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) обеспечивают для многозарядных ХИТ энергоёмкость 260 Вт\*час/кг, а СКС 10-15 Вт\*час/кг. По данным ведущих экспертных организаций, необходимо увеличение энергоёмкости ХИТ до 500-100 Вт\*час/кг и СКС 50-200 Вт\*час/кг. Поэтому остро стоит задача в развитии новых материалов и новых технологий для систем накопления электрической энергии.

УДК 544.77

Страполова В.Н.

## ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ КЛАССА «ИСТИННЫЙ ПОГЛОТИТЕЛЬ» С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА

Страполова Виктория Николаевна, к.х.н., начальник сектора АО "Композит"

e-mail: info@kompozit-mv.ru

АО «Композит», Москва, Россия

141070, Россия, Московская область, г. Королёв, Пионерская, д.4

*В статье рассматриваются работы по созданию терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель» с наночастицами оксидов железа и цинка. Эти работы проводятся во взаимодействии с кафедрой наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева.*

**Ключевые слова:** покрытия класса «истинный поглотитель», наночастицы, оксид цинка, оксид железа.

## THERMAL CONTROL COATING OF THE CLASS "TRUE ABSORBER" WITH NANOPARTICLES OF IRON OXIDES AND ZINC OXIDES

Strapolova V.N.

JSC «Kompozit»

141070, Russia, Moscow region, Korolev city, Pionerskay, 4

*The article discusses the work on the creation of thermal control coating of the "true absorber" class with nanoparticles of iron oxides and zinc. These works are carried out in collaboration with the Department of Nanomaterials and Nanotechnology of the Mendeleev University.*

**Key words:** coatings of the "true absorber" class, nanoparticles, zinc oxide, iron oxide

В современной космонавтике в связи с увеличением количества разрабатываемых изделий космической техники и ужесточения условий их функционирования, возрастают требования к применяемым материалам.

Требования к разработке объектов космической техники зависят от их назначения, траектории полета и ориентации, весовых и объемных ограничений, конфигурации и размещения полезной

нагрузки, рассеиваемой мощности, плотности энергии, рабочего цикла и стоимости.

Важным фактором, определяющим надежность полета космического аппарата, является стабильность его теплового режима, поскольку современная радиоэлектронная аппаратура на борту искусственных спутников Земли и летательных аппаратов работает в строго определенном температурном диапазоне. Системы терморегулирования должны совершенствоваться одновременно с усложнением аппаратуры и самих КА.

Наноматериалы применяют в составе лакокрасочных материалов. Главная идея их использования состоит в том, чтобы их применять в лакокрасочных системах не как обычные наполнители, а в качестве добавок, способных значительно улучшить защитные и эксплуатационные характеристики лакокрасочных покрытий. По сравнению с покрытиями, содержащими в качестве наполнителя микрочастицы, лакокрасочные терморегулирующие покрытия с наноразмерным наполнителем имеют большую стойкость к истиранию, повышенные прочностные, механические характеристики и термостойкость.





В сотрудничестве с кафедрой «Наноматериалов и нанотехнологии» РХТУ разработаны терморегулирующие покрытия класса «истинный поглотитель» с наночастицами оксидов железа и цинка[1,2]. На состав разработанных эмалей получен патент РФ № 2524384 от 04.06.2014 и подана заявка на патент. Покрытие с частицами оксида цинка внедрено на изделиях предприятий отрасли. На верхнем фото представлен инфракрасный излучатель Абсолютно черное тело ООО «НПЛ «Метропир».

В настоящее время проводится внедрение покрытия на аппарате «Спектр УФ» (Рисунок слева). Это космическая обсерватория, предназначенная для работы в ультрафиолетовом диапазоне спектра, недоступном для наблюдения с Земли. Реализация проекта осуществляется с целью исследования наиболее загадочных стадий эволюции Вселенной, изучения ранней эволюции звезд типа Солнца и протопланетных дисков, а также изучения физико-химического состава планетных атмосфер в Солнечной системе и за ее пределами.

В состав целевой аппаратуры изделий входят антенные панели, на фланцах которых размещены блоки антенно-фидерных устройств (Нижний рисунок). При эксплуатации изделий имеет место существенная неоднородность температурного поля фланца антенной панели между участками насыщенными блоками АФУ и участками фланца не занятыми блоками АФУ.

Применение наноматериалов в составе нового радиопрозрачного терморегулирующего покрытия, позволит повысить точность целевой аппаратуры изделия за счет уменьшения температурной деформации и перепадов температуры и эксплуатационные характеристики КА.

Использование наноматериалов может значительно улучшить защитные и эксплуатационные характеристики применяемых материалов. По-этому создание покрытий с применением наноматериалов для использования в космической технике в условиях космического пространства является актуальным.

### Список литературы

1. Strapolova V.N., Yurtov E.V., Muradova A.G., Sharapaev A.I. Effect of Magnetite Nanoparticles' Modification on Optical Properties of Solar Absorber Coatings // Journal of Spacecraft and Rockets. 2018. Vol. 55. No. 1, pp. 49-53.

2. Страполова В.Н., Юртов Е.В., Киселева Л.В., Мурадова А.Г. Исследование влияния наночастиц оксида железа на оптические и адгезионные свойства терморегулирующих покрытий классов «солнечный отражатель» и «истинный поглотитель» // Химическая технология. 2015. Т 16. № 11. С. 663 – 666.



УДК 66.061

Галиева Ж.Н., Волобуев О.И., Ячменев А. А., Игумнов М.С., Геря В.О., Быданов Б.А., Дронов Д.В., Семенов А.А.

## УНИВЕРСАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ (РЗК) В КАСКАДАХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ: РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ, ОСВОЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА

**Галиева Жанетта Николаевна**, зам. генерального директора по науке, научный руководитель проекта  
e-mail: zgalieva@gmail.com;

**Волобуев Олег Иванович**, технический руководитель проекта  
e-mail: v-oleg1@yandex.ru;

**Ячменев Андрей Анатольевич**, главный конструктор проекта, начальник тех. отдела  
e-mail: andr005@yandex.ru;

**Игумнов Михаил Степанович**, научный консультант проекта  
e-mail: igmike@yandex.ru;

**Геря Владимир Олегович**, начальник экспериментального производства  
e-mail: boba.excellent@gmail.com;

**Быданов Борис Александрович**, главный технолог экспериментального производства  
e-mail: bidanov.boris@yandex.ru;

**Дронов Дмитрий Валерьевич**, ведущий инженер-технолог экспериментального производства  
e-mail: dronov92.92@mail.ru;

**Семенов Андрей Александрович**, начальник лаборатории разделительной экстракции  
e-mail: nolven-rock@mail.ru;

Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий (ООО «ЛИТ»)  
«ГК «Скайград», г. Королев, Россия  
141090, Московская обл., г. Королев, мкр-н. Юбилейный, ул. Пионерская, ¼, помещение XXXIX

*Представлены результаты по разработке универсальной технологии разделения РЗК в каскадах центробежных экстракторов. По результатам исследований организовано экспериментальное производство (ЭП) по разделению РЗЭ с получением индивидуальных соединений РЗЭ.*

**Ключевые слова:** РЗК, разделение, экстракция, центробежный экстрактор.

## UNIVERSAL TECHNOLOGY OF RARE-EARTH CONCENTRATES (REC) SEPARATION IN CASCADES OF CENTRIFUGAL EXTRACTORS: DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY AND EQUIPMENT, PRODUCTION DEVELOPMENT

Galieva G.N., Volobuev O.I., Yachmenev A.A., Igumnov M.S., Gerya V.O., Bidanov B.A., Dronov D.V., Semenov A.A. .  
Limited Liability Company "Laboratory of Innovative Technologies" GK "Skygrad" , Moscow region, Korolev, Russia

*The results of the development of a universal technology of rare-earth concentrates separation in cascades of centrifugal extractors are presented. On the results of the investigations, an experimental production (EP) of REE separation with the formation of individual compounds of REE was organized.*

**Key words:** separation, extraction, centrifugal extractor.

В период с 2011 по 2017 г.г. в ЛИТ были проведены комплексные исследования по разработке электрохимической и экстракционной технологии разделения редкоземельных концентратов (РЗК) с получением индивидуальных соединений РЗЭ - церия, лантана, неодима, празеодима, концентрата среднетяжелой группы РЗЭ, самария, иттрия, европия и др.

Для реализации этой технологии в промышленном масштабе было разработано уникальное оборудование – электролизер для окисления церия (восстановления европия) с керамической корундовой диафрагмой (Skysel-500) и центробежный экстрактор из высокомолекулярного полиэтилена для работы в

высокоагрессивных средах окисленного церия (ЭЦ-100ПБ). Для экспресс-контроля состава редкоземельных концентратов в каскадах разделения был разработан атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой (Спектро-Скай). Исследования были завершены созданием и освоением экспериментального производства по разделению групповых концентратов РЗЭ производства ОАО «СМЗ» с получением индивидуальных соединений РЗЭ - церия, лантана, неодима, празеодима и концентрата среднетяжелой группы.



Рисуно 1 – Электролизер для окисления церия Skysel-500

Разделение РЗК проводят из слабодиссоциированных нитратных растворов с использованием

разбавленного в углеводородном разбавителе экстрагента ТБФ, относящегося к классу нейтральных фосфорорганических соединений в каскадах центробежных экстракторов собственной конструкции и изготовления (патенты РФ №№150234, 2566137). Предварительно из концентрата выделяется церий путем его окисления до состояния Ce(+4) и последующим экстракционным выделением с получением карбоната или оксида. Процесс электроокисления церия проводится в электролизере собственной конструкции и изготовления (патент РФ № 2605751), экстракционного извлечения - в каскаде центробежных экстракторов (патент РФ №2623542).

Лантан, концентрат среднетяжелой группы (СТГ), неодим и празеодим последовательно выделяют экстракционным разделением РЗК по линиям Pr-Ce, Sm-Nd и Nd-Pr после извлечения церия. Оксиды индивидуальных РЗЭ получают осаждением карбонатов из соответствующих рафинатов/реэкстрактов с дальнейшей фильтрацией, сушкой и прокалкой осадка.

Технология реализована на экспериментальном производстве ООО «ЛИТ» (объем переработки РЗК - 140 т в год по  $\Sigma$ TREO) при содействии Министерства Промышленности и финансовой поддержке Российского фонда технологического развития (РФТР) – в конце 2016 года проект получил льготный займ на сумму 179 млн. руб. по флагманской программе «Проекты развития». Общий объем финансирования, включая средства инвесторов, составил около 800 млн. руб. Производство полностью автоматизировано.



Рисунок 2 – Фрагмент каскада разделения по линии Nd/Pr, число ступеней – 93

**Конкурентные преимущества разработки:** первые промышленные технологии разделения использовали экстракцию РЗЭ из нитратных растворов с высадителем 100% ТБФ и были реализованы в каскадах смесительно-отстойных экстракторов ящичного типа, которым свойственны невысокая производительность и низкий КПД при расслоении водноорганических эмульсий из концентрированных водных растворов с плотностью

$\geq 1,5$  г/дм<sup>3</sup> и насыщенной вязкой органической фазой экстрагента.

По этим причинам существующие производства РЗЭ ведущих мировых держав (США, Канада, Китай), построенные еще в 80-90 годах, характеризуются высокой материало- и энергоемкостью: занимают большие площади, требуют масштабного технического обеспечения, колоссальных капитальных вложений и оборотных

средств, имеют значительный объемом незавершенного производства.

Россия, лишившаяся в 90-е годы всех своих предприятий по производству и разделению РЗЭ, пытается инициировать создание новых мощностей по получению и разделению РЗК. Очевидно, что в сложившейся ситуации финансирование проектов, основанных на возрождении устаревшего оборудования и технологических подходов, экономически нецелесообразно.

В аспекте вышесказанного, конкурентные преимущества универсальной технологии разделения редкоземельных концентратов в каскадах центробежных экстракторов по сравнению с существующими промышленно реализованными технологиями имеет ряд преимуществ:

1) разделение РЗЭ осуществляется в каскадах центробежных экстракторов, которые по сравнению со смесителями-отстойниками ящичного типа при сопоставимых габаритных размерах имеют в 25-30 раз меньший объем загрузки экстрагента и рабочих растворов (объем незавершенного производства), и одновременно, в 30 раз большую производительность по сумме фаз.

2) позволяет более чем в 10 раз снизить производственные площади производства при равном объеме переработки редкоземельных концентратов;

3) в качестве экстрагента используется не 100%, а оптимально разбавленный ТБФ (70-75% в инертном разбавителе), что способствует значительному увеличению скорости расслоения эмульсии концентрированных нитратных растворов РЗЭ и экстракта, и следовательно, снижает прямые потери экстрагента при сохранении производительности процесса;

4) полупродукционные растворы выводятся из экстракционного каскада через сепарирующие

(работающих только по одной фазе) экстракторы, в которых происходит дополнительная очистка водной фазы от эмульгированного экстрагента.

Данное технологическое решение снижает потери экстрагента, повышает чистоту продукции и позволяет избежать затрат на дополнительное отстойное оборудование;

5) каскады центробежных экстракторов имеют малую инерционность, что при возникновении необходимости перехода на другое сырье позволяет в сжатые сроки производить перенастройку и изменять режим работы каскада без угрозы снижения качества получаемой продукции. Эта особенность оборудования расширяет спектр исходного сырья, потенциально применимого для дальнейшей переработки, и присваивает разработанной технологии статус универсальной;

6) окисление церия проводится в двухкамерных электролизерах, в которых катодная камера отделена от анодной пористой керамической диафрагмой, изготовленной плазмохимическим методом, а в качестве анодов используются титановые пластины с активирующим покрытием из диоксида иридия. Указанные элементы конструкции электролизеров являются отличной альтернативой полимерным ионообменным мембранам, характеризующимся высоким электрическим сопротивлением, низкой механической прочностью и термической устойчивостью, дорогостоящим платиновым сеткам и платинированным титановым пластинам.

Принятые технологические решения и использование нестандартного оборудования собственной разработки позволили создать полностью автоматизированное экспериментальное производство 1-й очереди разделения РЗЭ производительностью 140 т/год на площади около 1500 м<sup>2</sup>



Рисунок 3 – Выпускники РХТУ (1974-2019 годы) на фоне каскада центробежных экстракторов ЭЦ-1000ПБ

УДК 621.039.73

Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А.

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ ОТ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ

**Белова Ксения Юрьевна**, и. о. младшего научного сотрудника лаборатории радиохимии,

e-mail: ksysha\_3350@mail.ru;

**Куликова Светлана Анатольевна**, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии,

e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru;

**Винокуров Сергей Евгеньевич**, к.х.н., руководитель лаборатории радиохимии,

e-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com;

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19;

**Тюпина Екатерина Александровна**, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии,

e-mail: tk1972@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Синтезированы образцы низкотемпературного минералоподобного магний-калий-фосфатного компаунда при отверждении имитатора отработавшего электролита LiCl-KCl-CsCl, образующегося в результате переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива. Изучен состав и структура компаундов, а также определена механическая прочность и гидролитическая устойчивость.*

**Ключевые слова:** магний-калий-фосфатный компаунд, цезий, иммобилизация, механическая прочность, скорость выщелачивания.

## IMMOBILIZATION OF CHLORIDE WASTES FROM PYROCHEMICAL PROCESSING OF SPENT NUCLEAR FUEL USING THE MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE MATRIX

Belova K. Yu., Kulikova S. A., Vinokurov S. E., Tyupina E. A.\*

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

\*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The samples of a low-temperature mineral-like magnesium potassium phosphate compound were synthesized under solidification of the spent electrolyte LiCl-KCl-CsCl simulator, resulting from the processing of mixed nitride uranium-plutonium spent nuclear fuel. The composition and structure of the compounds were studied, and the mechanical strength and hydrolytic stability were determined.*

**Key words:** magnesium potassium phosphate compound, cesium, immobilization, mechanical strength, leaching rate.

В настоящее время Россия ориентирована на замыкание ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ), который может быть реализован в системе, объединяющей реакторы как на тепловых, так и на быстрых нейтронах. Разрабатываются новые виды реакторов на быстрых нейтронах, новые виды топлива, в том числе методы переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Например, для переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) реакторов со свинцовым теплоносителем (БРЕСТ) предложена комбинированная (пирохимическая и гидрометаллургическая) технология, позволяющая перерабатывать СНУП ОЯТ с малым временем выдержки и обеспечивающая высокую степень очистки делящихся материалов. При пирохимической переработке СНУП ОЯТ основным

процессом является анодное растворение (U, Pu)N в расплаве 3LiCl-2KCl и катодное осаждение делящихся материалов с использованием жидкого кадмиевого катода [1]. Отработавший электролит не подлежит рециклированию и является удаляемым высокоактивным отходом (ВАО).

Согласно требованиям МАГАТЭ, перед длительным хранением и/или захоронением ВАО должны быть переведены в устойчивую твёрдую форму. Стекло является единственной матрицей для отверждения ВАО, доведенной до промышленного применения в России. Однако стекло не подходит для иммобилизации отходов, представляющих собой смесь хлоридов щелочных металлов, поэтому рассматривают альтернативные матрицы, например, цемент и минералоподобные матрицы.

К перспективным минералоподобным матрицам для иммобилизации ВАО, обеспечивающим

невозможность попадания высокотоксичных долгоживущих радионуклидов, прежде всего актинидов, в окружающую среду, относят магний-калий-фосфатную (МКФ) матрицу  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$  [2-4], получаемую при взаимодействии оксида магния с дигидрофосфатом калия в водном растворе при комнатной температуре и являющуюся синтетическим аналогом природного минерала К-струвит [5].

#### Экспериментальная часть

Синтез компаундов проводили согласно методики, ранее приведенной в работе [6], путем отверждения водных растворов  $CsCl$  (солеосодержание – 540 г/л) и  $LiCl-KCl-CsCl$  в соотношении 41,6%-52,9%-5,5%, как имитатора отработавшего электролита, образующегося в результате переработки СНУП ОЯТ. С целью предварительного связывания цезия были синтезированы образцы МКФ компаундов, содержащие до 20 мас% имитатора электролита и до 28,6 мас% цеолита. Использовали природный цеолит «СОКИРНІТ» (Закарпатское месторождение) с размером частиц 0,07-0,16 мм. Получены компаунды, содержащие  $CsCl$  (до 15 мас%) и имитатор отработавшего электролита  $LiCl-KCl-CsCl$  (до 20 мас%).

Фазовый состав образцов изучали методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре Ultima-IV, Rigaku (Япония). Структуру МКФ компаундов изучали методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии на электронном микроскопе Vega 3 (Tescan). Определение механической прочности образцов проводили на испытательном Прессе ПРГ-1-50 (Россия). Гидролитическую устойчивость полученных компаундов определяли в соответствии с полудинамическим стандартным тестом ГОСТ Р 52126-2003 [7] и международным статическим тестом РСТ (Product Consistency Test) [8].

#### Результаты и обсуждение

Показано, что основной кристаллической фазой изученных образцов компаунда является  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$  – аналог К-струвита. Отмечено, что в случае отверждения раствора  $CsCl$  полученный компаунд содержит фазу  $KCl$ , образование которой обусловлено заменой ионов калия на цезий в структуре матрицы. В составе компаунда, полученного в случае отверждения имитатора электролита, присутствуют соли  $KCl$  и  $LiCl$ , а  $CsCl$  не найден из-за его малого содержания в компаунде (менее 1 мас%). При изучении структуры полученных компаундов, содержащих цеолит, наблюдается неоднородность структуры образца, о которой свидетельствует ярко выраженная фаза кубической формы. Показано, что  $KCl$  присутствует в виде отдельной фазы, а распределение цезия соответствует распределению фазы матрицы и цеолита.

Механическая прочность компаундов, содержащих цеолит, составляет 20-30 МПа, что значительно превышает требования НП-019-15 к цементному компаунду (не менее 4,9 МПа).

Скорость выщелачивания  $Cs$  из компаунда в соответствие с ГОСТ Р 52126-2003 ( $23 \pm 2^\circ C$ ) составляет  $< 4,1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>·сут, что соответствует требованиям НП-019-15 для цементного компаунда ( $< 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·сут). Показано, что компаунд имеет высокую гидролитическую устойчивость также и при повышенной температуре ( $90 \pm 2^\circ C$ ) (тест РСТ). Скорость выщелачивания  $Cs$   $< 1,9 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сут, что сравнимо со скоростью выщелачивания натрия из стекла ( $9,5 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сут) [9].

Таким образом, установлена высокая механическая и гидролитическая устойчивость МКФ компаунда после иммобилизации имитатора хлоридных отходов от пирохимической переработки СНУП ОЯТ.

#### Список литературы

1. Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н., Масленников А.Г., Кашеев В.А., Третьякова С.Г., Шмидт О.В., Виданов В.Л., Устинов О.А., Волк В.И., Веселов С.Н., Ишунин В.С. РН-процесс – технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300 // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 234 – 241.
2. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Ваг А.С., Мэлони М.Д., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий-фосфатные матрицы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 1. С. 56 – 62.
3. Shkuropatenko V.A. High level wastes immobilization in ceramic and hydrated phosphate matrix // East Eur. J. Phys. 2016. Vol.3. № 1. P. 49 – 60.
4. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F. Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // Nuclear Engineering and Technology. 2019. Vol.51. P. 755 – 760.
5. Graeser S., Postl W., Bojar H.-P., Berlepsch P., Armbruster T., Raber T., Ettinger K., Walter F. Struvite-(K),  $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ , the potassium equivalent of struvite – new mineral // Eur. J. Mineralogy. 2008. Vol. 20. N 4. P. 629 – 633.
6. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий-фосфатный компаунд для иммобилизации радиоактивных отходов: фазовый состав, структура, физико-химическая и гидролитическая устойчивость // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 1. С. 66 – 73.
7. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России, 2003.
8. Nuclear waste glass product consistency test (PCT) – Version 7.0. Westinghouse Savannah River Company, 1994.
9. Kim D.S., Schweiger M.J., Buchmiller W.C., Vienna J.D., Day D.E., Zhu D., Kim C.W., Day T.E., Neidt T., Peeler D.K., Edwards T.B., Reamer I.A., Workman R.J. Iron Phosphate Glass as An Alternative Waste-Form for Hanford LAW // PNNL-14251, Pacific Northwest National Laboratory. Richland. WA, 2003.

УДК 621.039.73

Данилов С.С., Фролова А.В., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е.

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАТРИЙАЛЮМОФОСФАТНОГО СТЕКЛА ПРИ ВКЛЮЧЕНИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Данилов Сергей Сергеевич**, к.х.н., младший научный сотрудник лаборатории радиохимии

e-mail: danilov070992@gmail.com;

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19;

**Фролова Анна Владимировна**, студентка 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии

e-mail: annav1805@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

техник 1 категории лаборатории радиохимии

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19.

**Тюпина Екатерина Александровна**, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии

e-mail: tk1972@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия,

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Винокуров Сергей Евгеньевич**, к.х.н., руководитель лаборатории радиохимии

e-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com;

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19;

*Для исследования влияния переходных металлов на структуру натрийалюможелезофосфатного стекла были синтезированы образцы, содержащие 1 и 3 масс. %  $Ni_2O_3$ , а также натрийалюмоникельфосфатное стекло, содержащее эквимолярное количество оксидов алюминия и никеля. Изучение структуры полученных образцов проводили методом Фурье-преобразовательной инфракрасной спектроскопии.*

**Ключевые слова:** алюмофосфатное стекло, иммобилизация, железо, никель, структура, ИК-спектроскопия.

## STUDY OF STRUCTURE SODIUMALUMINUMIRONPHOSPHATE GLASS CONTAINING TRANSITION METALS

Danilov S.S.\*, Frolova A.V., Tyupina E.A., Vinokurov S.E.\*

\*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Samples of sodiualuminumironphosphate glass containing 1 and 3 wt%  $Ni_2O_3$  were synthesized. For testing the possibility of immobilization of transition metals, sodiualuminumnickelphosphate glass were synthesized. The structure of the obtained samples was studied by IR spectrometry.*

**Key words:** aluminumphosphate glass, immobilization, iron, nickel, structure, IR spectrometry.

### Введение

В настоящее время единственной промышленной технологией отверждения высокоактивных отходов (ВАО), используемой в России на ФГУП ПО «Маяк», является отверждение в алюмофосфатное стекло. Состав в системе  $Na_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5$ , обладающий наибольшей гидролитической и кристаллизационной устойчивостью для отверждения железистых радиоактивных отходов, был разработан нами ранее [1]. Он представлен эквимолярным содержанием  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  (10 мол. %). Данный состав лежит в диапазоне между орто- и пирофосфатными составами, в соответствии с диаграммой [2], представленной на рис.1. Для промышленного использования в качестве компаундов для

иммобилизации ВАО, стекла должны обладать аморфной структурой и не подвергаться девитрификации в течение длительного времени, в частности при воздействии высоких температур.

### Экспериментальная часть

Синтез натрийалюможелезофосфатных стекол, содержащих 1 и 3 масс. %  $Ni_2O_3$ , а также стекло, содержащих 10 мол. % NiO вместо  $Fe_2O_3$ , проводили путем плавления шихты при температуре  $950^{\circ}C$  с последующей выдержкой в течение часа. Далее одна часть расплава выливалась на поддон из нержавеющей стали для закалки, другая отжигалась в печи при  $700^{\circ}C$  в течение двух часов.

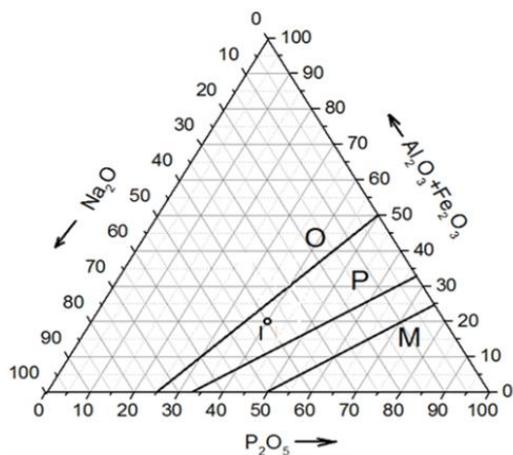


Рис. 1. Диаграмма составов  $\text{Na}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5$ -стекол. O, P, M – линии, соответственно, орто-, пиро- и метафосфатных составов

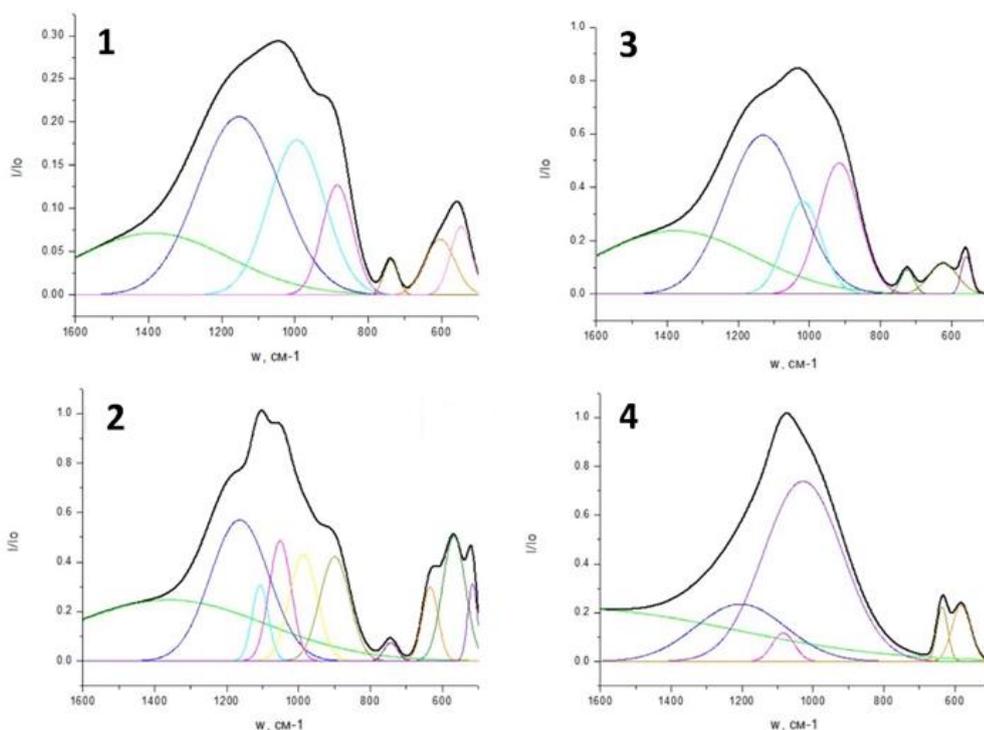


Рис. 2. Компьютерное разложение ИК-спектров, где 1, 2 – закаленный и отожженный образцы с содержанием  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  1 масс.%, 3, 4 – закаленный и отожженный образцы с содержанием  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  3 масс.% соответственно

Закаленным образцам свойственны широкие полосы поглощения, что может говорить об аморфном состоянии данных стекол. ИК-спектр отожженного образца с 1 масс. %  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  характеризуется узкими полосами поглощения, которые характерны для кристаллического состояния. У закаленных образцов наиболее интенсивная полоса имеет максимум в диапазоне  $1150-1250\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса относится к валентным симметричным колебаниям тетраэдров фосфора с двумя мостиковыми ионами кислорода. В отожженном 1%-ом образце наиболее интенсивной также остается эта полоса, но ее интенсивность

Для подготовки образцов стекол к проведению анализа, их измельчали в агатовой ступке, с помощью лабораторных сит получали фракцию с размером частиц меньше  $0,071\text{ мкм}$  и перемешивали с  $\text{KBr}$ . Из полученной смеси прессовалась таблетка. Съёмка спектров образца проводилась относительно образца таблетки  $\text{KBr}$ . Структуру матрицы образцов стекла анализировали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Thermo Scientific Nicolet IR 200 FT-IR в диапазоне длин волн  $4000 - 400\text{ см}^{-1}$ .

### Результаты и обсуждение

Компьютерное разложение спектров образцов с  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  представлено на рис. 2. Разложение выполнено в программе Origin 7.0 по методу, предложенному в работах Б. Мисена, при обработке подобных инфракрасных спектров боросиликатных стёкол [3].

уменьшается. Заметно большее расщепление полос в области  $500-700\text{ см}^{-1}$ , отвечающим колебаниям связей в тетраэдрах алюминия и железа. У отожженного 3%-го образца наиболее интенсивная полоса поглощения имеет максимум в диапазоне  $950-1050\text{ см}^{-1}$ , что говорит об увеличении доли тетраэдров фосфора без мостиковых ионов кислорода. Пики других тетраэдров фосфора не интенсивны.

Компьютерное разложение спектров натрийалюможелезофосфатного и натрийалюмоникельфосфатного стекол (10 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$  соответственно) приведены на рис. 3.

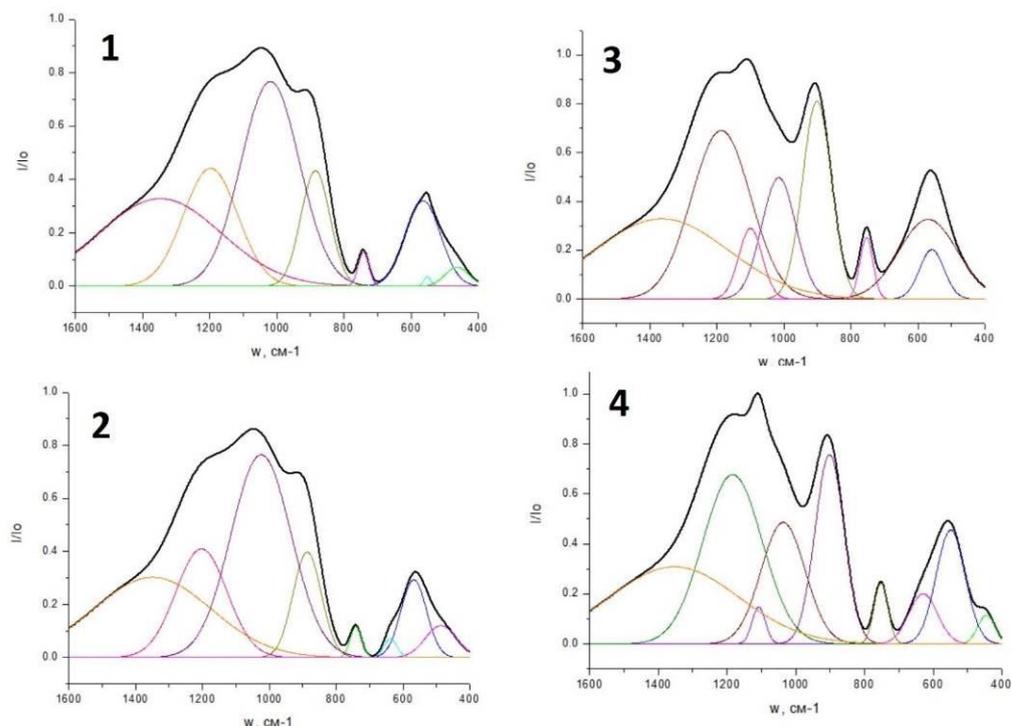


Рис. 3. Компьютерное разложение ИК-спектров. 1, 2 – закаленный и отожженный образцы с 10 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3, 4 – закаленный и отожженный образцы с 10 мол.%  $\text{NiO}$  соответственно

Натрийалюможелезофосфатным стеклам свойственны широкие полосы поглощения с наиболее интенсивной полосой, лежащей в диапазоне  $950\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ , характерной для колебаний связей в тетраэдрах фосфора без мостиковых ионов кислорода. В натрийалюмоникельфосфатных стеклах появляется заметный пик с максимумом в области  $900\text{ см}^{-1}$ , можно сделать вывод о преобладании мостиковых молекул  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ . Так же интенсивные полосы заметны в области  $1150\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ , что говорит о значительном количестве тетраэдров фосфора с двумя мостиковыми ионами кислорода. Расщепления полос в областях  $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$  не наблюдается у обоих видов стекол. Видно, что отжиг влияет на изменение структуры незначительно, из чего можно сделать вывод о высокой температурной устойчивости стекол к девитрификации.

Таким образом, добавление переходных металлов в матрицу натрийалюможелезофосфатного стекла, содержащего 10 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , негативно сказывается на кристаллизационной устойчивости

стекла, что становится заметным при отжиге. Это связано со смещением на диаграмме составов  $\text{Na}_2\text{O}\text{--}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Fe}_2\text{O}_3)\text{--P}_2\text{O}_5$ -стекла, которое приводит к тому, что данные стекла не являются устойчивыми к кристаллизации. Можно предположить, что оптимальной будет пропорциональная замена  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на оксиды переходных металлов, вплоть до полного исключения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### Список литературы

1. Стефановский С. В., Стефановская О. И., Винокуров С. Е. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 295-301.
2. Стефановский С.В., Стафановская О.И., Кадыко М.И., Мясоедов Б.Ф., Никонов Б.С., Винокуров С.Е., Данилов С.С. Влияние условий синтеза на фазовый состав и структуру натрий-алюмо-железофосфатных стекол // Вопросы радиационной безопасности, 2015, №3, с. 56-66.
3. Mysen B. O., Finger L. W., Virgo D. et al. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses // American Mineralogist. 1982. Т. 67. №. 7-8. С. 686-695.

УДК 621.039.75

Обручиков А.В., Меркушкин А.О., Магомедбеков Э.П.

## ТЕКУЩИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КОНТРОЛЯ ЛЕТУЧИХ РАДИОНУКЛИДОВ НА КАФЕДРЕ ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ И РАДИОЭКОЛОГИИ

**Обручиков Александр Валерьевич**, доцент, кафедра ХВЭиРЭ

e-mail: alexobruch@mail.ru;

**Меркушкин Алексей Олегович**, старший научный сотрудник, кафедра ХВЭиРЭ

e-mail: polaz@mail.ru;

**Магомедбеков Эльдар Парпачевич**, заведующий кафедрой ХВЭиРЭ

e-mail: eldar@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Необходимость решения проблем, связанных с безопасной работой атомных электростанций и производств по переработке ОЯТ с целью обеспечения экологической безопасности окружающей среды, требует все более детального изучения свойств как использующихся в настоящее время, так и новых типов сорбентов, способных эффективно удалять летучие радионуклиды из газовых потоков.*

**Ключевые слова:** экспериментальные исследовательские установки; сорбционно-фильтрующие материалы; газообразные радиоактивные отходы; сорбция радиоиода; иод-131.

## CURRENT RESEARCH DIRECTIONS IN THE FIELD OF VOLATILE RADIONUCLIDE CONTROL AT THE DEPARTMENT OF HIGH ENERGY CHEMISTRY AND RADIOECOLOGY

Obruchikov A.V., Merkuskin A.O., Magomedbekov E.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*It is required to study more thoroughly the properties of both currently used and new types of sorbents, which effectively remove volatile radionuclides from gas streams to solve problems associated with the safe operation of nuclear power plants and SNF reprocessing facilities to ensure environmental safety.*

**Key words:** experimental research facilities; sorption-filtering materials; gaseous radioactive waste; radioiodine sorption; iodine-131.

При эксплуатации атомных электростанций (АЭС) неизбежны утечки радиоактивных продуктов деления из тепловыделяющих элементов в первый контур реактора, а из него в рабочие помещения АЭС. Основными газовыми радиоактивными компонентами в воздухе на АЭС являются изотопы ксенона и криптона, а также пары радиоактивного иода. В системах, относящихся к важным для обеспечения безопасности АЭС, для улавливания радиоиода применяют иодные фильтры, эффективность которых определяется многими факторами, главным из которых является качество сорбентов, используемых в этих фильтрах.

Одним из наиболее важных вопросов, который необходимо решать при организации очистки газообразных радиоактивных отходов атомных станций от радиоиода является оценка минимально необходимого объема сорбента с тем, чтобы обеспечить требуемую степень очистки и тем самым надежно и эффективно защитить атмосферу и окружающую среду. Это также важно и с позиции энергосбережения, поскольку энергозатраты, приходящиеся на эксплуатацию иодных фильтров, напрямую зависят от их гидравлического

сопротивления, т. е. от высоты слоя сорбента. Один из самых существенных факторов для оценки потенциальной работоспособности иодных фильтров при заданных условиях является способность сорбента улавливать радиоактивный метилиодид – трудноулавливаемую форму радиоиода, присутствующую в газоаэрозольных выбросах АЭС.

Очевидно, что для обеспечения эффективной очистки газообразных радиоактивных отходов АЭС от радиоиода и его соединений необходим надежный контроль работоспособности изготавливаемых иодных сорбентов перед их поставкой на предприятия.

К настоящему времени на кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан единый подход в оценке качества сорбционных материалов, применяемых для очистки газовых потоков от летучих радионуклидов [1]. В связи с этим, крайне важным этапом является создание аттестованных стендовых установок, на базе которых будут проводиться тестовые испытания таких сорбентов [2]. В последнее десятилетие кафедра ХВЭиРЭ стала

экспертом в области оценки сорбционных свойств иодных сорбентов и применимости их в газоочистных аппаратах АЭС. На базе кафедры создан и аттестован первый в России стенд, на котором проводятся стандартные испытания образцов промышленных иодселективных сорбентов по утвержденной методике.

В настоящее время ведутся работы, направленные на создание еще одной многофункциональной установки подобного типа. Планируется, что на ней будут имитироваться реальные условия эксплуатации сорбентов в системах газоочистки АЭС в широком интервале температур, предусматривающих как штатный режим работы, так и вероятные аварийные ситуации.

Для этого следует разработать и внедрить в установку различные типы реакторов (колоночного типа, секционированного и др.), предусмотреть варианты и способы подачи реперного радиоактивного вещества и определить каким способом надлежит подготовить исходный газ-носитель (воздух) к условиям испытания. Также немаловажным фактором является и разработка методов внесения радиоактивной метки, приготовления унифицированных счетных образцов для радиометрии. Кроме того, на установке в перспективе предполагается исследовать не только иодселективные сорбенты, но и материалы, способные улавливать (или задерживать) другие газообразные радионуклиды – такие как инертные газы, углерод, тритий.

Ранее был предложен критерий для определения качества и для сравнения сорбционной способности различных иодселективных материалов – индекс сорбционной способности  $\alpha$  – показатель, указывающий на степень снижения содержания  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  в газовой фазе за 1 секунду нахождения объема газового потока в объеме сорбента при данных условиях. Экспериментально установлено влияние температуры, влагосодержания, старения и отравления сорбента на индексы сорбционной способности, а также сделана оценка влияния количества и соотношения импрегнантов в сорбенте на индекс  $\alpha$ . Разработаны и аттестованы методики

испытания импрегнированных активированных углей, а также сорбционно-фильтрующих материалов, применяемых для улавливания радиоиода на АЭС.

В настоящее время на кафедре ведутся исследования по созданию новых типов иодных сорбентов. Перспективными могут оказаться композиционные сорбенты, полученные нанесением слоя частиц импрегнированного активированного угля на пористую инертную матрицу с низким гидравлическим сопротивлением.

К несомненным достоинствам сорбентов такого типа можно отнести:

- отсутствие истираемости за счет исключения трения частиц угля друг о друга под воздействием газового потока;
- экономия активированного угля;
- снижение затрат на утилизацию отработанного сорбента благодаря уменьшению объема захораниваемых компактированных отходов.

Также сегодня актуальны задачи по разработке способов получения серебросодержащих сорбентов, позволяющих добиться равномерного распределения соединений серебра на поверхности носителя в виде ровной пленки.

Немаловажным фактором, который стоит особо отметить, является то, что к работам над созданием стенда, а также к испытаниям и разработкам новых типов сорбентов активно привлекаются студенты и аспиранты кафедры. Молодые исследователи получают ценный опыт при работе на самом современном оборудовании и аттестованных приборах.

#### Список литературы

1. ISO 18417:2017. Iodine Charcoal Sorbents for Nuclear Facilities – Method for Defining Sorption Capacity Index.
2. Обручиков А.В., Широков В.В., Растунов Л.Н. Создание контрольно-исследовательского иодного стенда // Успехи в химии и химической технологии. 2008, Т. 22, № 8, С. 9-12.

УДК 546.791.6-381:54-145.55

Очкин А.В., Нехаевский С.Ю.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ТБФ-ДОДЕКАН**

**Очкин Александр Васильевич**, профессор, кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии  
e-mail: ochkin@rctu.ru;

**Нехаевский Сергей Юрьевич**, снс, кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии  
e-mail: 1301796@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Для создания физико-химической модели системы H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ТБФ-додекан проведены расчеты экстракционного равновесия в системах H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-ТБФ-додекан, H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ТБФ-додекан.*

**Ключевые слова:** ТБФ-додекан, нитрат уранила, азотная кислота.

PHISICO-CHEMICAL BASIS OF MODELING OF SYSTEM H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-TBP-DODECANE

Ochkin A.V., Nekhaevskiy S.Y.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Calculation of equilibrium of systems H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-TBP-dodecane, H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-TBP-dodecane has been performed in order to create the model of H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-TBP-dodecane system.*

**Key words:** TBP-dodecane, uranyl nitrate, nitric acid

**Введение**

Экстракция органическими растворителями широко применяется как в технологии, так и в аналитической химии для разделения близких по свойствам элементов. Наиболее известна переработка отработавшего топлива ядерных реакторов проводится с помощью ПУРЕКС-процесса, основанного на экстракции урана и плутония три-н-бутилфосфатом (ТБФ) из углеводородного разбавителя. Экстракция также в других случаях.

Основная цель разработать физико-химические основы создания моделей таких систем. Для этого надо было решить три задачи:

1. Рассчитать равновесие в системе H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-ТБФ-додекан.
2. Создать системы расчета коэффициентов активности в смешанных растворах H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
3. Рассчитать равновесие в системе H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ТБФ-додекан.

**Система H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-ТБФ-додекан**

Для расчета термодинамических функций используются мольные доли  $x_i$  и рациональные коэффициенты активности  $f_i = a_i/x_i$ , где  $a_i$  – термодинамическая активность.

Уравнение Гиббса-Дюгема было использовано, чтобы вычислить зависимость активности компонента “i” от концентрации других компонентов

$$x_i d \ln a_i + \sum x_j d \ln a_j = 0 \quad (1)$$

Уравнение Гиббса-Дюгема через рациональные коэффициенты активности:

$$x_i d \ln f_i + \sum x_j d \ln f_j = 0 \quad (2)$$

Кросс-дифференциальное соотношение было использовано для вычисления влияния мольной доли воды на коэффициенты активности других компонентов.

$$(\partial \ln a_i / \partial m_j)_{m_i, m_k} = (\partial \ln a_j / \partial m_i)_{m_j, m_k} \quad (3)$$

где первая производная вычисляется, когда  $m_i = \text{const}$  и  $m_k = \text{const}$ . Подобное же уравнение может быть получено, когда активности  $a_i$  и  $a_j$  замещены рациональными коэффициентами активности  $f_i$  и  $f_j$  соответственно:

$$(\partial \ln f_i / \partial m_j)_{m_i, m_k} = (\partial \ln f_j / \partial m_i)_{m_j, m_k} \quad (4)$$

Уравнение (4) является ценным дополнением к уравнению Гиббса – Дюгема, так как позволяет определить взаимное влияние концентраций двух растворенных веществ на их активности.

Другая проблема – различие молярных объемов воды и других компонентов водной фазы. Так в органической фазе молярный объем воды  $V_w = 17,03 \text{ см}^3$ , а ТБФ  $V_t = 273,8 \text{ см}^3$ . В уравнениях для расчетов будут использованы не мольные доли, а объемные доли:

$$\varphi_i = V_i x_i / \sum V_j x_j \quad (5)$$

Для расчета слабых взаимодействий между компонентами “i” and “j” использовали уравнение

$$\ln f_i = b_k \varphi_j^n \quad (6)$$

где  $2,0 < n \leq 2,2$ , а значение “k” зависело от системы:

$k = 1$  для взаимодействия H<sub>2</sub>O-ТБФ в системе H<sub>2</sub>O-ТБФ-додекан;

$k = 2$  для образования сольватов кислоты в системе  $H_2O-HNO_3$ -ТБФ-додекан;

$k = 3$  для взаимодействия  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$ -ТБФ в системе  $H_2O-UO_2(NO_3)_2$ -ТБФ;

$k = 4$  для взаимодействия  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$ -додекан в системе  $H_2O-HNO_3-UO_2(NO_3)_2$ -додекан.

#### Экстракция азотной кислоты растворами ТБФ в додекане

Экспериментальные данные для системы  $H_2O-HNO_3$ -ТБФ-додекан и их расчет приведены в [1].

При расчете равновесия предполагалось образование негидратированного моносолявата  $HNO_3 \cdot ТБФ$ , гидратированных дисолявата  $HNO_3 \cdot 2ТБФ$  и полусолявата  $2HNO_3 \cdot ТБФ$  азотной кислоты, равновесие между которыми подчиняется закону действующих масс:

$$x_{ij} = K_{ij} \cdot a_a^i \cdot a_t^j / f_{ij} \quad (7)$$

где  $a_a$  и  $a_t$  – активности азотной кислоты и ТБФ,  $x_{ij}$  и  $f_{ij}$  – мольная доля и рациональный коэффициент активности сольвата, состоящего из  $i$  молекул кислоты и  $j$  молекул ТБФ.  $f_{ij}$  рассчитывается в рамках концепции нестехиометрической гидратации по уравнению:

$$f_{ij} = \exp[h_{ij} \cdot (1 - a_w)] \quad (8)$$

где  $h_{ij}$  – гидратное число сольвата,  $a_w$  – активность воды.

Мольную долю свободной воды (не связанной с сольватами) рассчитывали по уравнению:

$$x_w = K_1 \cdot \phi_t \cdot a_w \cdot \exp(b_1 \phi_t^n) + k_2 [K_1 \cdot \phi_t \cdot a_w \cdot \exp(b_1 \phi_t^n)]^2 + K_2 \cdot \phi_d \cdot a_w \quad (9)$$

где  $x_i$ ,  $a_i$  и  $\phi_i$  – мольная доля, активность и объемная доля компонента  $i$  в растворе; индексы  $w$ ,  $t$  и  $d$  относятся к воде, ТБФ и додекану, соответственно; показатель степени  $n$  должен быть немного больше 2 (например, 2.1 или 2.2); объемные доли ТБФ и додекана рассчитываются без учета извлечения в органическую фазу воды:  $\phi_t = x_t \cdot V_t / (x_t \cdot V_t + x_d \cdot V_d)$ ,  $\phi_d = 1 - \phi_t$ ;  $V$  – молярный объем компонента. При расчете были использованы следующие значения констант:  $K_1 = 0,0795$ ,  $K_2 = 0,0029$  и  $b_1 = 1,783$  как для декана;  $V_t = 273,8 \text{ см}^3$ ,  $V_d = 228,6 \text{ см}^3$ , показатель степени  $n = 2,1$ ;  $k_2 = 0,1$ .

Неидеальность органической фазы учитывали с помощью коэффициента активности сольватов, который рассчитывали по уравнению:

$$f_s = \exp[-b_2 \cdot (1 - \phi_t)^{2,1}] \quad (10)$$

где  $\phi_t$  – объемная доля ТБФ.

Для расчета мольной доли свободного ТБФ  $x_{tf}$  составляли квадратное уравнение:

$$x_{11} + x_{12} + x_{d1} + \{ K_{11} \cdot a_a \cdot x_{tf} \cdot f_t + K_{21} \cdot a_a^2 \cdot x_{tf} \cdot f_t \cdot \exp[h_{21} \cdot (a_w - 1)] + K_{12} \cdot a_a \cdot x_{tf}^2 \cdot f_t^2 \cdot \exp[h_{12} \cdot (a_w - 1)] \} \cdot \exp[-b_2 \cdot (1 - \phi_t)^{2,1}] = 1 \quad (11)$$

Вычисленное по уравнению (11) значение  $x_{tf}$  использовали для расчета мольных долей  $x_{ij}$ . Далее были вычислены молярные концентрации  $c_{ij}$  по уравнению

$$c_j = x_j \cdot d \cdot 1000 / \sum x_i \cdot M_i \quad (12)$$

где  $d$  – плотность раствора,  $x_i$  и  $M_i$  – мольная доля и молярная масса компонента  $i$ .

Таблица 1. Значения параметров образования сольватов при экстракции азотной кислоты 30 и 12 % (об.) растворами ТБФ в н-додекане

Конц. ТБФ, %	$K_{11}$	$K_{12}$	$h_{12}$	$K_{21} \cdot 10^5$	$h_{21}$	$b_2$	$\delta_t$ 100	$\delta_a$ 100	$\delta_{t+a}$ 100	$\delta_{t+a}$ 100
30	0.2692	2,690	1,98	7,040	1,443	0,674	1,01	2,38	1,83	2,35
12	0.2692	2,690	1,98	7,040	1,443	0,674	3,44	2,14	2,86	

Коэффициенты активности азотной кислоты

Данные по термодинамике бинарных растворов азотной кислоты представлены в [2] в виде молярных концентраций  $c$  и молярных коэффициентов активности  $\gamma$ . Для расчета молярных концентраций были рассчитаны плотности растворов по уравнению

$$d = 0,99704 + 0,031149 \cdot c_a^{1,01} + 0,002034 \cdot c_a^{1,46} - 0,000584 \cdot c_a^{2,13} \quad (13)$$

где 0,99704 – плотность воды при 25° С;  $c_a$  – молярная концентрация кислоты;  $d$  – плотность раствора в г/см<sup>3</sup>.

Для активности кислоты в молярной шкале получим

$$a = (c_a \cdot \gamma)^2 \quad (14)$$

При переходе к молярной шкале активностей получим следующее уравнение

$$a = 0,99704 \cdot a_m = 0,99704 \cdot (m_a \cdot \gamma_a)^2 \quad (15)$$

где  $a_m$  – активность кислоты в молярной шкале активности;  $m_a$  и  $\gamma_a$  – молярность и молярный коэффициент активности кислоты; 0,99704 – коэффициент для перехода к массе в 1 кг растворителя.

Для расчета промежуточных значений  $\gamma_a$  было использовано следующее уравнение

$$\gamma_a = 1 - 0,28473 \cdot m_a^{0,21272} - 0,21277 \cdot m_a^{0,55505} - 0,048636 \cdot m_a^{0,91944} + 0,26144 \cdot m_a^{1,1} + 0,000759 \cdot m_a^{2,5} \quad (16)$$

Так же как и в случае с нитратом уранила, коэффициенты активности кислоты  $\gamma_a$  проходят через минимум. Критерий оптимизации оказался равен  $\delta = 0,973$  %.

Коэффициенты активности нитрата уранила

Коэффициенты активности нитрата уранила  $\gamma_U$  в бинарном растворе приведены в [3]. Для расчета промежуточных концентраций было использовано следующее уравнение:

$$\gamma_{Uc} = 1 - 1,20570 \cdot m_U^{0,288745} + 0,875093 \cdot m_U^{0,7603} + 0,0012527 \cdot m_U^{-0,55601} \quad (17)$$

где  $\gamma_{Uc}$  – вычисленные значения коэффициентов активности,  $m$  – молярная концентрация нитрата уранила. Различие рассчитанных и экспериментальных значений меньше 1 %.

Средние ионные коэффициенты активности азотной кислоты и нитрата уранила в смешанных растворах

Средние ионные коэффициенты активности азотной кислоты и нитрата уранила в смешанных растворах были рассчитаны по уравнениям Микулина [4]. При расчете были получены следующие уравнения:

$$\gamma_{Uc} = 1 - 1,2057 \cdot m_U^{0,288745} + 0,875093 \cdot m_U^{0,7603} + 0,0012527 \cdot m_U^{-0,55601} + 0,022544 \cdot m_a^{1,939} + 0,1965 \cdot m_U^{0,36492} \cdot m_a^{1,0269} - 0,05434 \cdot m_U^{0,01938} \cdot m_a^{0,85829} + 0,0008968 \cdot m_a^{2,863} - 1,395 \cdot 10^{-6} \cdot m_a^{6,335} \quad (18)$$

$$\gamma_a = 0,51835 + 0,28785 \cdot m_U^{0,42072} + 0,0029304 \cdot m_U^{-1,72029} + 0,114566 \cdot m_U^{1,13785} \cdot m_a^{0,48261} + 0,12686 \cdot m_a^{1,1158} - 0,08377 \cdot m_a^{0,5694} \quad (19)$$

Получены значения параметров оптимизации  $\delta_U = 0,72\%$  и  $\delta_a = 0,94\%$ .

### Расчет равновесия для системы $H_2O-HNO_3-UO_2(NO_3)_2$ -ТВР-додекан

Экстракция кислоты описывается уравнениями (7-10), а экстракция урана уравнениями

$$K_U = a_{ds}/(a_U \cdot a_t^2) \quad (20)$$

$$x_{ds} = K_U \cdot a_U \cdot x_{tf}^2 \cdot f_t^2 / f_{ds} \quad (21)$$

где  $K_U$  – константа экстракции,  $a_{ds}$ ,  $a_U$  и  $a_t$  – активности дисольвата  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TB\Phi$ , нитрата уранила и ТВФ;  $x_{ds}$  и  $x_{tf}$  – мольные доли дисольвата и свободного ТВФ в органической фазе;  $f_t$  и  $f_{ds}$  – коэффициенты активности ТВФ и дисольвата. Аналогичные обозначения и уравнения будут использованы ниже при описании пятикомпонентной системы  $H_2O-HNO_3-UO_2(NO_3)_2$ -ТВФ-додекан.

Активности нитрата уранила  $a_U$  была рассчитана по его молярной концентрации  $m_U$  по уравнению  $a_U = 0,1879 \cdot m_U^{2,50} + 0,752 m_U^{4,18} + 0,2881 \cdot m_U^{7,22}$  (22)

Экспериментальные данные приведены в [5]. Результаты расчета концентраций азотной кислоты, нитрата уранила и ТВФ представлены в табл. 2. При этом из 12 экспериментов для растворов ТВФ в додекане с концентрациями 30 и 12 % были выбраны только те результаты, где мольная доля свободного ТВФ  $x_{tf}$  была больше 0,1  $x_{it}$ , где  $x_{it}$  – мольная доля всего ТВФ. Этому условию удовлетворяют 8 концентраций 30 % растворов ТВФ и только 7 концентраций 12 % растворов ТВФ.

Таблица 2. Расчет равновесия в системе  $H_2O-HNO_3-UO_2(NO_3)_2$ -ТВР-додекан

№	Исходные значения			Расчетные величины						
	$c_U$ , мол/л	$c_a$ , мол/л	$c_{it}$ , мол/л	$c_{tf}$ , мол/л	$c_{11}$ , мол/л	$c_{12}$ , мол/л	$c_{21}$ мол/л	$c_U$ , мол/л	$c_a$ , мол/л	$c_{it}$ , мол/л
30 % ТВФ										
1	0.0194	0.551	1.070	0,3299	0,2951	0,2588	0,0007	0,0178	0,555	1,179
2	0.0417	0.524	1.069	0,3129	0,2900	0,2394	0,0015	0,0453	0,532	1,174
3	0.0855	0.479	1.066	0,2868	0,2779	0,2072	0,0030	0,0904	0,491	1,163
4	0.1588	0.403	1.061	0,2413	0,2549	0,1553	0,0055	0,1651	0,421	1,143
5	0.2346	0.338	1.054	0,1924	0,2166	0,1048	0,0072	0,2337	0,336	1,093
6	0.2986	0.268	1.050	0,1504	0,1946	0,0686	0,0095	0,3066	0,282	1,105
7	0.3512	0.203	1.051	0,1167	0,1661	0,0437	0,0103	0,3582	0,230	1,097
8	0.3972	0.161	1.048	0,0828	0,1359	0,0243	0,0110	0,4043	0,182	1,087
							$\delta\%$	5,4	7,7	7,7
12 % ТВФ										
1	0.0184	0.225	0.412	0,1622	0,1473	0,0521	0,0005	0,0216	0,200	0,457
2	0.0390	0.199	0.412	0,1447	0,1367	0,0428	0,0010	0,0408	0,181	0,449
3	0.0722	0.166	0.412	0,1206	0,1159	0,0299	0,0016	0,0719	0,149	0,442
4	0.1280	0.095	0.410	0,0766	0,0821	0,0130	0,0022	0,1168	0,099	0,420
5	0.1582	0.082	0.409	0,0506	0,0603	0,0062	0,0022	0,1434	0,071	0,412
6	0.1742	0.048	0.409	0,0351	0,0484	0,0033	0,0022	0,1582	0,056	0,409
7	0.1805	0.045	0.409	0,0261	0,0416	0,0020	0,0023	0,1688	0,048	0,412
							$\delta\%$	10,1	11,8	6,6

### Заключение

В результате проведенных расчетов показана возможность создания физико-химической модели системы  $H_2O-HNO_3-UO_2(NO_3)_2$ -ТВР-додекан.

### Список литературы

1. Очкин А.В., Афолина М.А., Меркушкин А.О., Нехаевский С.Ю. // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 9, С. 1526.
2. Davis W., de Bruin H.J. New activity coefficients of 0-100 per cent aqueous nitric acid // J. inorg. nucl. chem. 1964. V. 26. P. 1069.

3. Вознесенская И. Е. // Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г. И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 172-201.

4. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. I. Растворы двух солей с общим ионом. // Вопросы физической химии растворов электролитов. Под ред. Г.И.Микулина. Л.: Химия. 1968. С. 304-329.

5. Ochkin A., Gladilov D., Nekhaevskiy S., Merkushevskiy A. // Procedia Chemistry. 2016. V. 21. P. 517-523.

УДК 541.15

Антропова И. Г., Пхйю Мьинт У

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МУРРАЙИ МЕТЕЛЬЧАТОЙ****Антропова Ирина Геннадьевна**, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, к.х.н.

e-mail: antropovai@inbox.ru;

**Пхйю Мьинт У**, докторант кафедры биотехнологии, к.х.н.

e-mail: phyomyintoo2502@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Используя метод радиационно-химического моделирования радикальных реакций с 2,2-дифенил-1-пикрилгидрозилом (ДФПГ), на примере растения муррайя, богатого фенольными соединениями, показано, что этанольные экстракты из свежесобранных листьев обладают высокой антирадикальной активностью, что позволит на их основе создавать новые биоактивные антиоксиданты.*

**Ключевые слова:** химия высоких энергий, муррайя метельчатая, кумарины, антирадикальная активность, свободные радикалы.

**RADIATION-CHEMICAL MODELING OF ANTI-RADICAL REACTIONS RESPONSIBLE FOR THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF MURRAYA PANICULATA**

Antropova I. G., Phyo Myint Oo

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Using the method of radiation-chemical modeling of radical reactions with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) using the example of a murray plant rich in phenolic compounds, it was shown that ethanol extracts from freshly harvested leaves have high antiradical activity, which will allow them to create new bioactive antioxidants.*

**Key words:** high energy chemistry, murraya paniculata, coumarins, antiradical activity, free radicals.

В последние годы интерес к исследованию функциональной, антиоксидантной, противострессовой активностей ко многим произрастающим в Мьянме растениям возрастает. Мьянма (Бирма) находится в юго-восточной части Азии, она граничит на западе с Индией и Бангладешем, на севере и востоке с Китаем, на юго-востоке с Таиландом и Лаосом. Мьянма была образована XIII веков назад. В Мьянме сохранилась богатая культура и традиции, а также произрастают уникальные растения с выраженным лекарственным потенциалом. Следует выделить муррайю метельчатую, аннону колючую (сметанное яблоко), арека катечу линн, аверроа карамбола линн [1] и др. Из этих растений представляет интерес муррайя метельчатая (*murraya paniculata*), которая произрастает не только в Мьянме, но и в Индии, Малайзии, Таиланде, а также встречается в ботанических садах. Учеными еще недостаточно изучен состав листьев, цветов, плодов, коры муррайи. Показано, что в плодах и листьях муррайи содержатся антиоксиданты. Они оказывают тонизирующее и предупреждающее старение действие на организм. Считают, что плоды муррайи могут повысить иммунитет, зарядить бодростью. Известно, что в муррайе содержатся следующие кумарины: умбеллиферон, скополетин, авраптен, тодаленон, глеинадиен, паникуляцин. О кумаринах

известно их использование как противовоспалительные, фунгицидные, антикоагулянтные, противоопухолевые, антиаллергические, капилляроукрепляющие препараты [2-5]. С помощью воздействия ионизирующего излучения можно генерировать свободные радикалы в изучаемых системах, это позволяет определить антирадикальные, антиоксидантные свойства биологически активных соединений, устанавливать механизм окислительно-восстановительных реакций [6].

В работе исследовали сухие высушенные (В) и свежие (С) листья муррайи, которые были собраны в ботаническом саду города Янгона Республики Мьянма. Были приготовлены водно-этанольные экстракты муррайи при отношении 1:20. Антирадикальные свойства экстрактов муррайи оценивали по их реакционной способности со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидрозилом (ДФПГ) методом спектрофотометрии при использовании 0,2 мМ ДФПГ в этаноле, значения оптической плотности измерены при  $\lambda=517$  нм относительно этанола [7]. Процент ингибирования ДФПГ (Ing.,%) рассчитывали по формуле:

$$\text{Ing.,\%} = 100 \cdot (A_k - A_0) / A_k, \quad (1)$$

где  $A_k$  – оптическая плотность в отсутствии добавки аналитов (контроль);  $A_0$  – оптическая плотность в

присутствии аналитов. Облучение растворов произведено на установке РХМ-γ-20 Co<sup>60</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева при мощности поглощенной дозы 0,079 Гр/с.

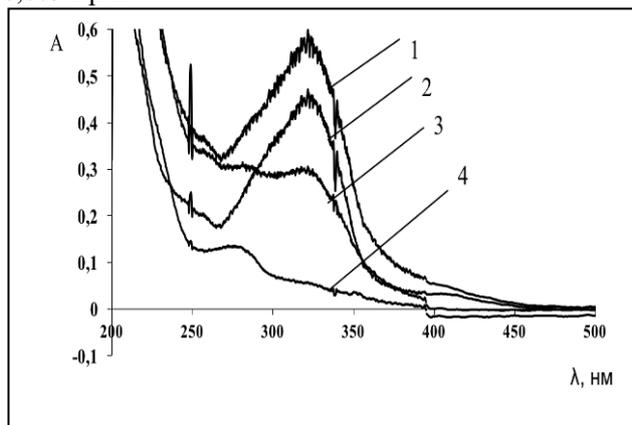
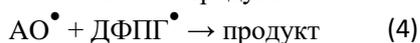
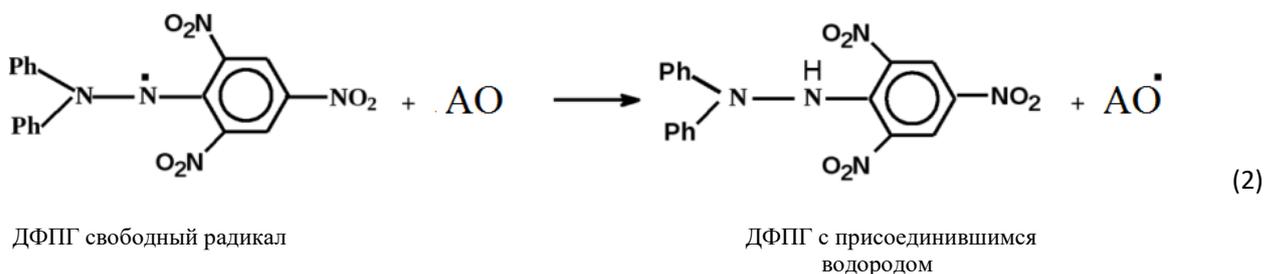


Рис. 1. Изменения спектров оптического поглощения экстрактов муррайи, приготовленных из свежих листьев (С) и высушенных (В) образцов в 70% этаноле: 1 – исходный экстракт муррайи из листьев В, 2 – исходный экстракт муррайи из листьев С, 3 – экстракт муррайи из сырья В после облучения дозой 17 кГр в аэрированных условиях, 4 – экстракт муррайи из сырья С после облучения дозой 17 кГр в аэрированных условиях.

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения 70% этанольных экстрактов муррайи, приготовленных сырья В (рис. 1 кривая 1) и из

сырья С (рис. 1 кривая 2). Для всех образцов зарегистрирована радиационная стабильность до дозы облучения 2 кГр. После облучения экстрактов (доза 17 кГр) зарегистрирована высокая радиационная чувствительность компонентов в экстракте из свежих листьев С, что представлено на рис. 1 кривая 4, наблюдается расхождение всех экстрагируемых веществ в экстракте сырья (рис.1 кривая 4) за счет уменьшения оптических полос поглощения в области 250-400 нм. Максимум при 270 нм отнесен к поглощению хромофорной группой соединения с бензольным кольцом.

Зависимость изменения эффекта ингибирования экстрактов муррайи в реакции с радикаломДФПГ до и после облучения представлена в реакциях (2-4).ДФПГ – стабильный свободный радикал, имеет свойство восстанавливаться, изменять свою окраску в среде, в которой присутствуют антиоксиданты, фиолетовая окраска переходит в желтую. Скорость его восстановления и изменение окраски раствора на желтую тем выше, чем выше антиоксидантная активность (АО) исследуемого раствора (реакция 2). Образующееся в результате отрыва водорода соединение АО<sup>•</sup> участвует в реакциях (3) или (4) с образованием продуктов реакции.



Показано, что эффект ингибирования ДФПГсоединениями в экстрактах муррайи после воздействия излучения (дозы 0,8 кГр и 4,7 кГр) остаётся высокой при введении экстракта муррайи в объеме 200 мкл. Нужно отметить, что в 100 % - экстрактах этанола значение эффекта ингибирования около 30%, после облучения (доза 4,7 кГр) - около 10%. В работе был исследован эффект

ингибирования в реакции с ДФПГ 70% экстрактами муррайи 1:40. Из рис. 2(г) видно, что после воздействия дозами облучения 0,27 кГр и 1,08 кГр эффект ингибирования ДФПГ экстрактами муррайи уменьшается по сравнению с необлученным, а при дозах выше 6 кГр наблюдается увеличение восстанавливающей способности экстрактов муррайи (по реакции с ДФПГ).

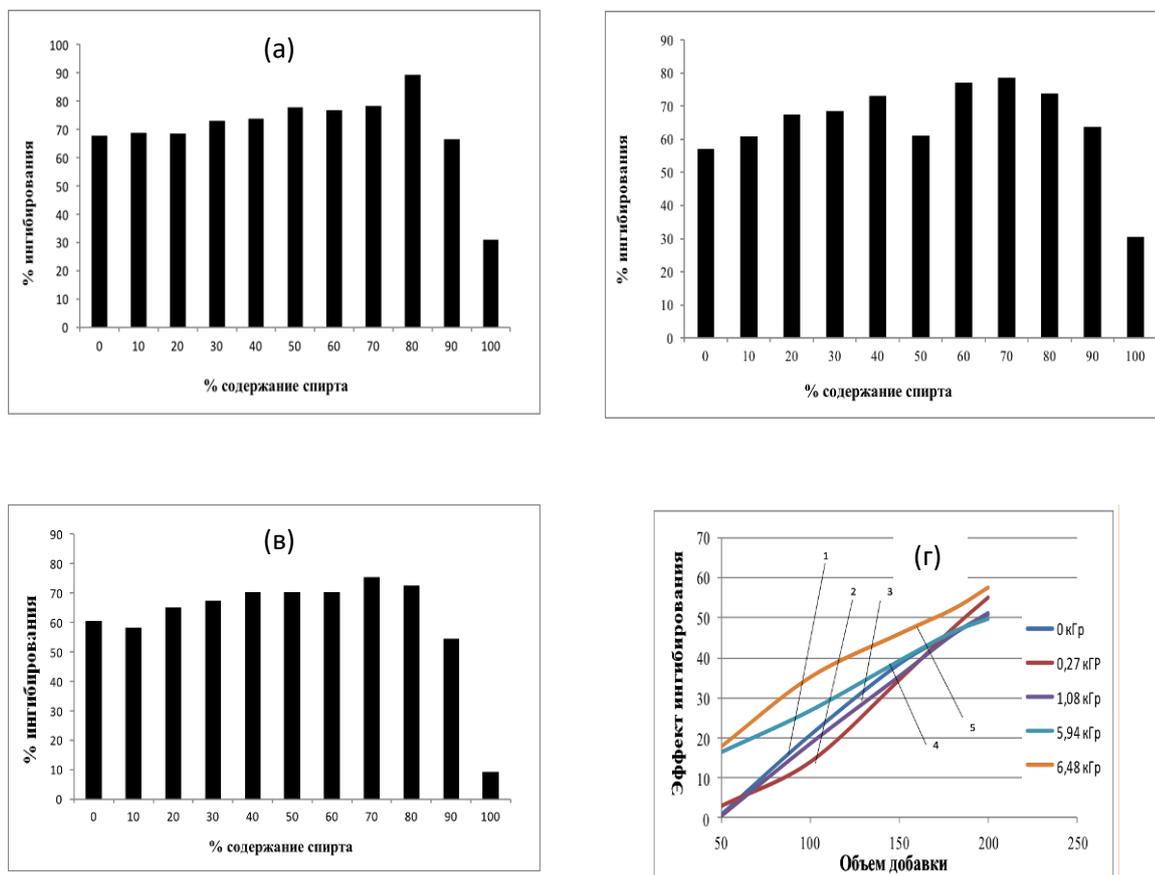


Рис. 2 Изменения эффекта ингибирования ДФПГ водно-этанольными экстрактами муррайи от дозы: (а) - необлученным экстрактом муррайи ( $v_0 = \text{const} = 200$  мкл), (б) - после облучения в дозе  $D = 0,8$  кГр ( $v_0 = \text{const} = 200$  мкл), (в) - после облучения в дозе  $D = 4,7$  кГр ( $v_0 = \text{const} = 200$  мкл), (г) - 70%-ным этанольным экстрактом муррайи от добавки его в систему после облучения дозами (кГр): 1 – 0, 2 – 0.27, 3 – 1.08, 4 – 5.94, 5 – 6.48.

Можно сделать вывод о том, что зарегистрированные более высокие антирадикальные свойства муррайи в реакции с ДФПГ происходят за счет продуктов радиационно-химических превращений в 70%-ных экстрактах муррайи метельчатой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 43-2018.

### Список литературы

1. Medicinal Plants of Myanmar [Электронный ресурс] // Ministry of Health, Myanmar. Department of Traditional Medicine: [сайт]. URL: <http://apps.who.int/medicinedocs/en/m/abstract/Js20298en/> (дата обращения 20.03.2019)

2. Пхйю Мьинт У. Антирадикальная активность кумаринсодержащих лекарственных растений / Куракина Е.С., Антропова И.Г. // Международ. конф., посвященная 85-летию ВИЛАР «Биологические особенности лекарственных и ароматических растений и их роль в медицине». Труды конференции. М.: Щербинская типография, 2016. С. 492-497.

3. Антропова И. Г. Радиационно-химические превращения кумарина и его производных в водно-органических растворах. Автореф. дисс. на соискание учен. степ. канд.хим.наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010.

4. Пхйю Мьинт У. Радиолиз водно-органических экстрактов багульника болотного и донника лекарственного / Антропова И.Г., Николаева В.В., Фенин А.А. // V Всеросс. конф. «Актуальные проблемы химии высоких энергий». Тезисы докладов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. С. 189.

5. Пхйю Мьинт У. Реакционная способность экстрактов донника, багульника, муррайи и некоторых кумаринов в их составе. Автореф. дисс. на соискание учен. степ. канд.хим.наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018.

6. Ладыгин Б.Я., Сараева В.В., Ревина А.А., Зимица Г.М. Вклад радиационно-химических исследований в общую теорию жидкофазного окисления органических соединений // Российский химический журнал. - 1996. Т. 40. № 6. С. 78-89

7. Philip Molyneux. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity // Songklanakarin J. Sci. Technol, 2004. С. 211-219.

УДК 546.791.6:546.791.4

Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Жуков А.В., Поленов Г.Д., Клименко О.М.

## ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА В ОКСИДЫ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО КВАРЦА

**Магомедбеков Эльдар Парпачевич**, заведующий кафедрой ХВЭиРЭ

e-mail: eldar@rctu.ru;

**Чижевская Светлана Владимировна**, профессор кафедры ТРЭН

e-mail: chizh@rctu.ru;

**Жуков Александр Васильевич**, доцент кафедры ТРЭН

e-mail: lexzhukov@yandex.ru

**Поленов Георгий Дмитриевич**, выпускник кафедры ТРЭН

e-mail: georgij-polenov@yandex.ru;

**Клименко Ольга Михайловна**, доцент кафедры ТРЭН

e-mail: olklm1968@mail.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Дан краткий обзор исследований по конверсии обедненного тетрафторида урана в оксиды с помощью механоактивированного кремнезема, проведенных в РХТУ им. Д.И. Менделеева, в период 2010-2018 гг.*

**Ключевые слова:** обедненный гексафторид урана, твердофазное взаимодействие, обедненный тетрафторид урана, кварц, механическая активация.

## SOLID-PHASE CONVERSION OF DEPLETED URANIUM TETRAFLUORIDE INTO OXIDES USING MECHANICALLY ACTIVATED QUARTZ

Magomedbekov E.P., Chizhevskaya S.V., Zhukov A.V., Polenov G.D., Klimenko O.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*A review of studies on the conversion of depleted uranium tetrafluoride to oxides using mechanical activated silica carried out at the Russian Chemical Technology University of D.I. Mendeleev in the period 2010-2018 is given.*

**Key words:** solid-phase interaction, depleted uranium tetrafluoride, quartz, mechanical activation

Побочным продуктом обогащения гексафторида урана по изотопу  $^{235}\text{U}$  является обедненный гексафторид урана (ОГФУ). Из-за его весьма ограниченного применения в мире накоплены огромные запасы ОГФУ (более 1 млн. тонн в пересчете на металлический уран по данным на 2001 г) [1]. В частности, в США и в России складировано более 1,4 млн. тонн ОГФУ, во Франции ~190 тысяч тонн. В связи с тем, что хранят ОГФУ в герметичных цилиндрических стальных контейнерах на промышленных площадках под открытым небом, существует риск нарушения герметичности контейнеров и образования вследствие гидролиза ОГФУ паров фтороводородной кислоты и  $\text{UO}_2\text{F}_2$ , что крайне опасно для здоровья человека и окружающей среды.

Наиболее безопасным решением проблемы является перевод ОГФУ в химически-инертную форму – оксиды урана. Однако использовать способы конверсии, применяемые в технологии обогащенного урана и ориентированные прежде всего на получение высокочистых соединений, нецелесообразно, поскольку стоимость обращения возрастет на порядок по сравнению с вариантом хранения [2]. По оценкам экспертов, добиться рентабельности процесса конверсии ОГФУ можно за счет использования его в качестве фторирующего реагента для получения особо

чистых побочных продуктов [3-5]: фтороводорода, фтороводородной кислоты, фторорганических соединений или неорганических газообразных фторидов.

Американская компания International Isotopes Inc. реализовала технологию двухстадийной конверсии ОГФУ в оксиды урана путем восстановления его водородом до обедненного тетрафторида урана (ОТФУ), который превращают в оксиды с получением попутно ценных неорганических газообразных фторидов [3]. Запатентованы варианты твердофазной конверсии с участием таких кислородсодержащих соединений, как  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ , а также различных форм кремнезема и филлосиликатов (слоистых силикатов). На Европейской ядерной конференции (2010 г.) доложено о промышленной реализации технологии с использованием оксидов бора и кремния для конверсии ОТФУ на заводе в штате New Mexico.

В связи с утвержденной Росатомом «Концепцией безопасного обращения с обедненным гексафторидом урана», Минобрнауки инициировало Проект 13.G25.31.0051, направленный на разработку «Масштабной технологии промышленной утилизации ОГФУ с максимизацией выхода конкурентоспособной товарной продукции» (2010-2012 гг.). Перед специалистами была поставлена задача по разработке и

внедрению экономически рентабельной технологии конверсии ОГФУ в оксиды урана для получения в промышленных масштабах особо чистого тетрафторида кремния в качестве прекурсора дефицитного сырьевого материала для микроэлектроники и фотовольтоники (солнечные энергетические модули и установки).

Разработанная технология предусматривает [4-5]: на первой стадии – восстановление ОГФУ до ОТФУ либо водородом с получением безводного фтороводорода, либо с помощью неперелых галогенпроизводных, на второй – твердофазную конверсию ОТФУ в оксиды урана с помощью механоактивированного кремнезема с получением SiF<sub>4</sub>, как прекурсора моносилана SiH<sub>4</sub>.

Исследования, проведенные в РХТУ им. Д.И. Менделеева, показали, что использование механоактивированного кремнезема (в т.ч. его кристаллической формы – кварца) позволяет существенно (до 200°C) сместить интервал выделения тетрафторида кремния в область более низких температур [6-7] и использовать при конверсии менее дорогостоящие материалы для оборудования (например, легированные никелем стали вместо сплавов никеля). Эксперименты, проведенные в условиях отсутствия принудительного удаления газообразных продуктов реакции, показали, что степень превращения ОТФУ в U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> коррелирует с параметрами субструктуры кварца и повышается с ростом степени аморфизации, а присутствие в среде влаги негативно сказывается как на ходе процесса, так и на точности определения степени превращения ОТФУ.

На основании фазового анализа продуктов конверсии при разных температурах предложен механизм процесса твердофазной конверсии ОТФУ с помощью кремнезема [8]. Установлено [9], что природа ОТФУ оказывает значительное влияние на морфологию оксидов и практически не влияет на процесс конверсии.

Значительно повысить эффективность конверсии ОТФУ с участием механоактивированного кварца можно, проводя механоактивацию последнего в присутствии фторида натрия [8-11]. Анализ продуктов отжига механоактивированного кварца при 1200°C и продуктов конверсии при разных температурах с большим содержанием добавки фторида натрия показал, что:

- присутствие фторида натрия способствует механостимулированному переходу кварца в метастабильный β-квистобалит, содержание которого в образцах возрастает в ряду: исходный кварц (~10%) → активированный кварц (40%) → кварц, активированный с NaF (97%);
- в системе ОТФУ–SiO<sub>2</sub>–NaF при ~350°C (температура начала конверсии) протекает реакция с образованием фтороуранатов натрия инициирующая процесс конверсии, т.е. NaF выступает в роли катализатора. Разработанная технология защищена тремя патентами [12-14].

#### Список литературы

1. Management of depleted uranium. A joint report by the OECD Nuclear Energy Agency and International Atomic Energy Agency. 2001. 59 p.
2. Summary of the Cost Analysis Report for the Long-term Management of Depleted Uranium Hexafluoride. Prepared for the Department of Energy by Lawrence Livermore National Laboratory. 1997. 25 p.
3. Bulko J., Schlier D. Recovery of High Value Fluorine Products from Uranium Hexafluoride Conversion: Proceedings WM'99 Conf. 28 February – 4 March, 1999. Tucson, AZ. Электрон. опт. диск (CD-ROM).
4. Shatalov V.V., Seredenko V.A., Kalmakov D.Yu. et al. Depleted uranium hexafluoride – The fluorine source for production of the inorganic and organic compounds // J. of Fluorine Chemistry. 2009. V. 130. P. 122-126.
5. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Клименко О.М. и др. Обедненный гексафторид урана – техногенное сырье для получения высокочистых неорганических фторидов // Атомная энергия. 2011. № 4. С. 219-223.
6. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Клименко О.М. и др. Влияние механоактивации на процесс твердофазного взаимодействия UF<sub>4</sub> с кварцем // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 11-12. С. 18-22.
7. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Давыдов А.В. и др. Взаимодействие обедненного тетрафторида урана с кремнеземом // Атомная энергия. 2012. № 3. С. 186-188.
8. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Давыдов А.В. и др. Твердофазное взаимодействие механоактивированного кремнезема с тетрафторидом урана в условиях отсутствия перемешивания компонентов // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 10. С. 3-9.
9. Жуков А.В., Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П. и др. Твердофазное взаимодействие обедненного тетрафторида урана с различной предысторией получения с кремнеземом // Атомная энергия, 2015. № 3. С. 154-159.
10. Поленов Г.Д., Чижевская С.В., Жуков А.В. и др. Твердофазная конверсия обедненного тетрафторида урана в оксиды с помощью кварца, механоактивированного с добавкой фторида натрия // Атомная энергия. 2017. № 5. С. 282-286.
11. Polenov G.D., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V. et al. Solid-Phase Conversion of Uranium Tetrafluoride Using Quartz Mechanoactivated in Presence of Alkaline Elements Salts // The Book of Abstracts of the V International Conference “FBMT-2018”. 2018. Novosibirsk. P. 202.
12. Способ получения тетрафторида кремния и октаоксида триурана из тетрафторида урана. пат. 2549415 Рос. Федер. № 2012152008/05; заявл. 05.12.2012; опубл. 27.04.2015, Бюл. № 12. 10 с.
13. Способ получения тетрафторида кремния и диоксида урана из тетрафторида урана. пат. 2538700 Рос. Федер. № 2012152007/05; заявл. 05.12.2012; опубл. 10.01.2015, Бюл. №1. 7 с.
14. Способ получения оксидов урана и тетрафторида кремния из тетрафторида урана: пат. 2614712 Рос. Федерация. № 2015156299; заявл. 28.12.2015; опубл.: 28.03.2017. Бюл. №10. 10 с.

УДК 542.61:546.776

Степанов С.И., Бояринцев А.В.

## ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ВОДНЫХ КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМАХ

**Степанов Сергей Илларионович**, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе,

e-mail: chao\_step@mail.ru;

**Бояринцев Александр Валентинович**, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе,

e-mail: boyarin\_sanya@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Представлены результаты гидрометаллургической переработки отработанного алюмо–молибден–кобальтового катализатора в карбонатных и аммиачно–карбонатных системах.*

**Ключевые слова:** молибден, кобальт, отработанный алюмо–молибден–кобальтовый катализатор, выщелачивание, жидкостная экстракция, карбонат натрия, карбонат аммония.

## REPROCESSING OF THE SPENT HYDROTREATING CATALYST IN WATER CARBONATE SYSTEMS

Stepanov S.I., Boyarintsev A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The results of hydrometallurgical reprocessing of the spent cobalt–molybdenum–alumina catalyst in carbonate and ammonia–carbonate media are presented.*

**Key words:** molybdenum, cobalt, spent cobalt–molybdenum–alumina catalyst, leaching, liquid–liquid extraction, sodium carbonate, ammonium carbonate.

Одними из крупнотоннажных техногенных отходов, содержащими оксиды редких (Mo, W, Ti) и цветных (Ni, Co) металлов, являются катализаторы гидроочистки нефтяных фракций, выработавшие свой ресурс и не подлежащие дальнейшей эксплуатации. Наибольшую долю среди таких отходов занимают отработанные алюмо–молибден–кобальтовые (АМК) и алюмо–молибден–никелевые (АМН) катализаторы. С одной стороны, они представляют собой токсичные химические отходы, которые запрещено захоранивать в грунт, и накопление таких отходов приводит к значительному ухудшению экологической обстановки. С другой стороны, эти отходы могут являться источником Mo, Co и Ni. Их переработка может быть организована как с извлечением исключительно наиболее ценных компонентов (каталитической основы), так и комплексно, при вовлечении в переработку алюмосодержащего носителя с получением из него различных ликвидных продуктов и возвращения в производство катализаторов.

Для извлечения ценных компонентов при переработке отработанных АМК и АМН катализаторов используют как неводные (пирометаллургические), так и водные (гидрометаллургические) методы или их сочетание. В гидрометаллургических методах используют минеральные кислоты ( $H_2SO_4$ , HCl), а также щелочные и карбонатные реагенты ( $Na_2CO_3$ , NaOH,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $NH_4OH$ ). Применение водных растворов минеральных кислот в процессах переработки

отработанных АМК и АМН катализаторов приводит к образованию многокомпонентных кислых растворов, переработка которых представляет собой достаточно сложную задачу. В последнее время наибольшее внимание привлекают карбонатные методы переработки отработанных катализаторов гидроочистки. Для извлечения целевых компонентов в таких методах используют водные растворы, содержащие  $Na_2CO_3$  или  $(NH_4)_2CO_3$ , а также их смеси с NaOH,  $NaHCO_3$ ,  $NH_4OH$ ,  $NH_4HCO_3$ , соответственно. Образующиеся при этом щелочно–карбонатные, карбонатные или карбонатно–бикарбонатные растворы содержащие редкие, цветные металлы и др. примеси перерабатывают методом жидкостной экстракции в двухкомпонентных системах жидкость–жидкость или трехкомпонентных системах жидкость–жидкость–газ  $CO_2$  с использованием солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) в углеводородном разбавителе [1,2] либо осаждением Mo в виде  $CaMoO_4$  после нейтрализации карбонатного раствора HCl в присутствии  $CaCl_2$  [3]. В результате нейтрализации остатков щелочного реагента при осаждении Mo возникает проблема утилизации образующихся маточных солевых растворов. Организация экстракционного процесса при переработке карбонатных растворов выщелачивания отработанного АМК или АМН катализатора позволяет организовать оборот карбонатных рафинатов после доукрепления по реагенту на стадию выщелачивания.

Целью настоящей работы явилась разработка комплексной переработки отработанного АМК катализатора с извлечением молибдена и кобальта в ликвидные продукты.

В работе использовали образцы отработанного АМК катализатора, представляющего собой частицы в форме четырехлистника черного цвета размером 1–1,5×7–8 мм, содержащие в масс. %: Мо – 11,3; Со – 2,5; АІ – 27,6; Fe – 0,1 и Pb – 0,015. По данным РФА, в используемых образцах идентифицировано 3 фазы:  $Al_2O_3$  (JCPDS карта № 01–1307),  $Co_3O_4$  (JCPDS карта № 74–1657) и  $MoO_3$  (JCPDS карта № 05–0506).

Содержание Мо(VI) в водных растворах определяли спектрофотометрически с роданидом калия при  $\lambda_{max}=440$  нм. Концентрацию АІ в водных растворах определяли титриметрическим методом с ацетатом цинка. Концентрацию Со(III) в водных растворах определяли спектрофотометрически по собственному поглощению при  $\lambda_{max}=548$  нм и гравиметрическим методом с 1–нитрозо–2–нафтолом. Концентрацию  $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$  в растворах определяли потенциометрическим титрованием жидкой пробы 0,1 М раствором HCl со стеклянным электродом P13/BNC при использовании цифрового рН/mV/Temperature meter Elite pH Meter 3320.

Выщелачивание Мо из образцов отработанного АМК катализатора проводили, используя водные растворы MeOH,  $Me_2CO_3$  и  $MeHCO_3$ , где Me= $Na^+$  или  $NH_4^+$ . В таких системах Мо переходит в раствор в виде  $Me_2MoO_4$ . При выщелачивании Мо из образцов исходного катализатора 0,5–2,0 М водными растворами перечисленные выше реагентов степень извлечения Мо ( $\alpha_{Mo}$ ) за 120 мин при 25–70°C, Т:Ж=1:5–50 составляла 10–20%. Невысокое извлечение Мо из отработанного катализатора обусловлено наличием на поверхности его зерен пленки органических соединений (кокс), образующейся в процессе его эксплуатации, и крупным размером таких зерен. Коксообразование – наиболее распространенная причина дезактивации катализаторов, приводящая к блокировке активной поверхности, уменьшению общего объема и среднего радиуса пор, удельной поверхности и осложняющая процесс дальнейшей переработки. Измельчение зерен катализатора до крупности от 5 до 50 мкм, приводит к повышению  $\alpha_{Mo}$  в среднем на 3–6%. Для достижения высоких степеней извлечения Мо из катализатора, блокированного коксом, необходимо в разы увеличивать время проведения выщелачивания и число дополнительных ступеней [4,5].

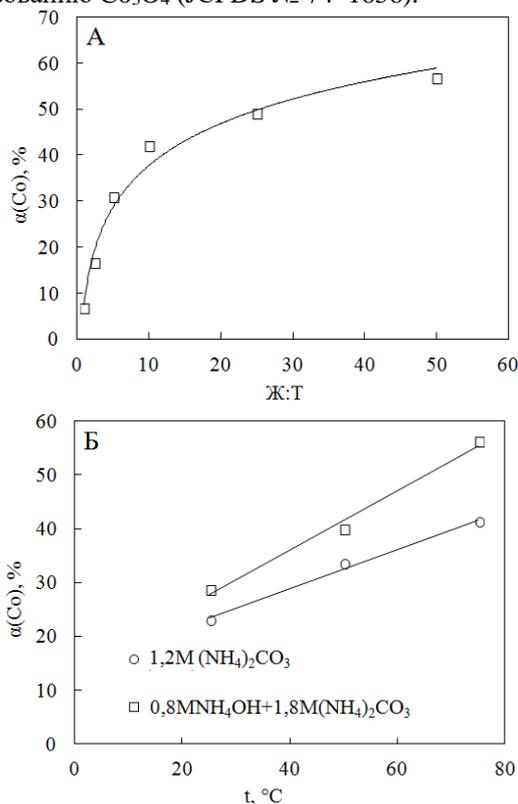
Другим методом ускорения процесса и достижения высоких значений  $\alpha_{Mo}$  является удаление отложений кокса с поверхности зёрен, например, термическим обжигом катализатора. Такой обжиг проводили в течение 1 ч при 450–500°C. В процессе обжига происходила отгонка углеводородных соединений и удаление серы, при этом убыль массы образцов катализатора составляла около 29%. Содержание основных компонентов в обожженном катализаторе повышалось и составляло, в масс. %: Мо – 13,2; Со – 3,0; АІ – 32,1%. После обжига и выщелачивания 1,0–2,0 М водными растворами

$Na_2CO_3$  в тех же условиях  $\alpha_{Mo}$  достигала 99,9%. В водные растворы  $NH_4OH$  и  $(NH_4)_2CO_3$  полноты извлечения Мо в раствор достичь не удается. В процессе выщелачивания отработанного АМК катализатора, в зависимости от условий, в раствор совместно с Мо могут переходить АІ и Со. Величина  $\alpha_{Al}$  при выщелачивании NaOH достигает 25%, в случае использования  $Na_2CO_3$  – 15%,  $NaHCO_3$  – 5%, а при использовании аммониевых систем не превышает 2–4%. В то же время Со в натриевых системах не выщелачивается, а в аммониевых системах величина  $\alpha_{Co}$  составляет 12%.

Таким образом, наиболее подходящим реагентом для извлечения Мо из отработанного АМК катализатора является  $Na_2CO_3$ , применение которого позволяет достичь полноты извлечения Мо в карбонатный раствор. При использовании  $Na_2CO_3$  в процессе выщелачивания, происходит образование карбонатных растворов, содержащих в зависимости от условий проведения процесса от 10 до 50 г/л Мо, от 0,05 до 7,5 г/л АІ и менее 0,01 г/л Со. При этом остаточное содержание  $Na_2CO_3$  составляет 5–30 г/л.

Для извлечения Мо из карбонатных растворов использовали метод жидкостной экстракции. В качестве экстрагента были выбраны толуольные растворы карбоната и молибдата метилтриоктиламмния (МТОА), при этом степень извлечения Мо из карбонатного раствора достигает более 99,9%, а остаточная его концентрация в рафинате – 0,02 г/л. При проведении экстракции в присутствии газообразного  $CO_2$ , происходит значительное увеличение коэффициентов распределения Мо ( $D_{Mo}$ ) благодаря образованию полимерных соединений в результате протекания процессов полимеризации, катализируемых протоном угольной кислоты, образующейся при взаимодействии  $CO_2$  с водным карбонатным раствором. Повышение  $D_{Mo}$  при экстракции приводит к вытеснению соэкстрагированного АІ и очистке от него Мо. Коэффициент очистки Мо от АІ в случае экстракции молибдатом МТОА составил 100. При организации полимеризационной экстракции Мо облегчаются процессы его реэкстракции, т.к. она протекает не по механизму анионного обмена, который затруднен в исследуемых системах, а по реакции деполимеризации, например в присутствии  $NH_4OH$ . В зависимости от условий организации процесса, реэкстракцию Мо возможно проводить в жидкофазном варианте с получением аммиачных растворов, содержащих 100–300 г/л  $(NH_4)_2MoO_4$ , или в твердофазном варианте с получением кристаллического гептамолибдата аммония в виде кристаллогидрата –  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (JCPDS № 27–1013). В случае проведения реэкстракции Мо из насыщенных экстрактов по деполимеризационному механизму, органическая фаза после реэкстракции представляет собой молибдат МТОА, который является исходным экстрагентом для Мо на стадии полимеризационной экстракции. Таким образом, не требуется переводить экстрагент снова в исходную карбонатную форму, что существенно упрощает организацию всего цикла экстракции.

В процессе выщелачивания отработанного АМК катализатора растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  образуется нерастворимый остаток, представляющий собой смесь  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – алюмо–кобальтовый остаток. Содержание  $\text{Co}$  в таком остатке составляет 3,5%,  $\text{Al}$  – 32%,  $\text{Mo}$  менее 0,1%. Для извлечения  $\text{Co}$  из алюмо–кобальтового остатка использовали растворы  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Окисление  $\text{Co(II)}$  в составе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{Co(III)}$  проводили 0,2М водным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который добавляли каждые 15 мин для поддержания постоянной его концентрации. В случае выщелачивания 1,0–2,0М растворами  $\text{NH}_4\text{OH}$  степень извлечения  $\text{Co}$  составляла 45%, а при использовании 1,0–2,0М растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – 80%. Величина  $\alpha_{\text{Co}}$  увеличивается с повышением температуры, концентрации реагентов и массового соотношения Ж:Т, рис. 1. В аммиачных растворах  $\text{Co}$  после охлаждения и выдержки в течение нескольких часов наблюдается вторичное осадкообразование. В тоже время аммиачно–карбонатные растворы устойчивы длительное время. При кипячении  $\text{Co}$  растворов в  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в течении 30 мин происходит образование осадка состава  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS № 47–0942). Добавка  $\text{NaOH}$  при кипячении приводит к образованию  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS № 74–1656).



**Рис. 1.** Влияние массового соотношения Ж:Т на  $\alpha_{\text{Co}}$  (А) при выщелачивании 1,2М  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 0,9\text{M NH}_4\text{HCO}_3$  при  $t=75^\circ\text{C}$ ,  $\tau=60$  мин,  $\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2)=0,2\text{M}$  и температуры (Б) при условиях Т:Ж=1:50,  $\tau=60$  мин,  $\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2)=0,2\text{M}$

Таким образом,  $\text{Co}$  из аммиачных и аммиачно–карбонатных растворов может быть достаточно легко выделен гидролитическим осаждением в виде  $\text{Co}_3\text{O}_4$  или нерастворимых соединений, легко переводимых в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при термической обработке. Полнота выделения  $\text{Co}$  в осадок на стадии гидролитического осаждения составляет более 99%. Применение в качестве основных реагентов карбонатных солей:

карбоната аммония, который можно легко удалить из раствора отгонкой аммиака и углекислого газа, или карбоната натрия, который может быть на 70% выделен из конечного раствора сатурацией газообразным  $\text{CO}_2$  в виде бикарбоната натрия, позволяет снизить солевой фон текущих технологических растворов, упростить их дальнейшую переработку или проводить их рециклинг.

Представленные результаты указывают на высокую эффективность разрабатываемых подходов к процессам переработки отработанного АМК катализатора в карбонатных системах. Для реализации комплексной переработки данного отхода необходима разработка способа переработки алюмооксидного остатка, образующегося после выщелачивания  $\text{Co}$ , в ликвидные товарные продукты. В настоящее время такие исследования проводятся.

Разработанные подходы могут быть применены как к отечественным, так и к зарубежным маркам отработанных катализаторов, в том числе к алюмо–никель–кобальт–молибденовым (АНКМ), алюмо–кобальт–вольфрамовым (АКВ), алюмо–никель–вольфрамовым (АНВ), алюмо–никель–молибдено–вольфрамовым (АНМВ), железо–молибденовым (ЖМК) с различным содержанием редких и цветных металлов и с получением товарных продуктов, пригодных для производства катализаторов.

#### Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция соединений редких металлов в системах жидкость – жидкость – газ  $\text{CO}_2$  // Международная конференция «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ». Тезисы докладов. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018. С. 34–36.
2. Мельникова И.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Экстракционная переработка молибденсодержащих карбонатных растворов выщелачивания отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора солями метилтриоктиламмония в толуоле // Международная конференция «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ». Тезисы докладов. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018. С. 49.
3. Перехода С.П. Исследование и разработка технологии комплексной переработки отработанных катализаторов гидроочистки: дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. М., 2006. 164 с.
4. Краснобабцев М.А., Гавриченко Н.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Карбонатное выщелачивание молибдена из отработанного катализатора гидроочистки // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 9. С. 51–53.
5. Краснобабцев М.А., Вольф А.С., Поляков С.А., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Аммиачно–карбонатное выщелачивание молибдена из отработанного катализатора гидроочистки // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 9. С. 48–50.

УДК 542.61:546.633

Бояринцев А.В., Степанов С.И., Хтет Ёе Аунг, Маунг Маунг Аунг

## ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И СКАНДИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

**Бояринцев Александр Валентинович**, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

e-mail: boyarin\_sanya@mail.ru;

**Степанов Сергей Илларионович**, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

e-mail: chao\_step@mail.ru;

**Хтет Ёе Аунг**, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе,

e-mail: htetyeaung61058@gmail.com;

**Маунг Маунг Аунг**, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе,

e-mail: polluxaung@gmail.com.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Представлены результаты совместного гидролитического осаждения алюминия и скандия из щелочно-карбонатных растворов выщелачивания красного шлама.*

**Ключевые слова:** красные шламы, скандий, алюминий, карбонат натрия, гидроксид натрия, гидролитическое осаждение, углекислый газ.

## HYDROLYTIC SEDIMENTATION OF ALUMINIUM AND SCANDIUM FROM ALKALINE-CARBONATE SOLUTIONS AFTER LEACHING OF RED MUD

Boyarinintsev A.V., Stepanov S.I., Htet Ye Aung, Maung Maung Aung

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The results of collective hydrolytic sedimentation of aluminum and scandium from alkaline-carbonate solutions of leaching of red mud are presented.*

**Key words:** red mud, scandium, aluminium, sodium carbonate, sodium hydroxide, hydrolytic sedimentation, carbon dioxide gas.

Красные шламы (КШ) представляют собой отходы переработки бокситов по способу Байера, содержащие такие макрокомпоненты, как оксиды железа, алюминия, кальция, кремния, и ряд ценных микрокомпонентов, представленных в основном редкими элементами: скандий, галлий, германий, титан, цирконий, редкоземельные элементы (РЗЭ). Наиболее дорогостоящим компонентом КШ является скандий, содержание которого может достигать 130 г/т, что позволяет рассматривать этот отход как техногенное сырье для производства оксида скандия требуемой степени чистоты.

Значительные количества накопленных КШ и поступающие на шламохранилища новые потоки этого отхода необходимо перерабатывать, получать из КШ ликвидные продукты, в том числе и ценных микрокомпонентов. Важную роль в решении проблемы ликвидации КШ как токсичных отходов играют исследования по комплексной переработке КШ. В рамках этого направления предложен вариант комплексной переработки КШ, включающий последовательное извлечение из них остатков алюминия щелочным выщелачиванием, извлечение скандия карбонатным выщелачиванием, отделением обогащенного по железу остатка, восстановительную плавку с получением железа и

переработкой шлаков, образующихся при восстановительной плавке железосодержащего остатка с доизвлечением из них скандия, РЗЭ, титана, циркония и др. кислотными методами [1].

Одним из вариантов выделения Al и Sc из щелочно-карбонатных растворов, образующихся при выщелачивании КШ, является гидролитическое осаждение нерастворимых соединений Al и Sc в присутствии газообразного CO<sub>2</sub>. В результате сатурации и появления избытка протонов угольной кислоты происходит образование нерастворимого гидроалюмокарбоната натрия – NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> [2]. При выщелачивании Sc из КШ водными растворами Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> происходит образование его растворимых карбонатных соединений, состав которых может быть выражен общей формулой Na<sub>(2n-3)</sub>[Sc(CO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]. В присутствии газообразного CO<sub>2</sub> степень извлечения Sc в раствор из КШ при карбонатном выщелачивании повышается, в тоже время в таких системах также протекают процессы вторичного осадкообразования. В настоящее время высказано предположение о возможности образования в таких системах как индивидуальных, так и смешанных гидролитических полимерных соединений Al и Sc, катализируемое протонами угольной кислоты [3].

Целью настоящей работы явилось изучение процесса гидролитического осаждения алюминия из щелочных и скандия из смешанных щелочно-карбонатных растворов при проведении сатурации в ходе выщелачивания этих элементов из КШ.

В качестве исходных КШ использовали шламы «Богословского алюминиевого завода» филиала ОАО «Сибирско-Уральской алюминиевой компании» («БАЗ» филиал ОАО «СУАЛ») следующего состава, в % масс.:  $Al_2O_3$  – 14,21,  $Fe_2O_3$  – 41,5,  $CaO$  – 12,14,  $MgO$  – 1,6,  $SiO_2$  – 9,75,  $Na_2O$  – 4,52,  $K_2O$  – 0,19,  $TiO_2$  – 3,78,  $P_2O_5$  – 0,76, S – 1,45,  $CO_2$  – 11,1, Sc – 0,012,  $\Sigma Ln$  – 0,122. Фракционный состав КШ следующий, в % масс.: >180 мкм – 36,6; 125–180 мкм – 29,2; 90–125 мкм – 17,0; 63–90 мкм – 14,5; 45–63 мкм – 2,6; <45 мкм – 0,2. В работе использовали  $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ ,  $Na_2CO_3$  и  $NaOH$  и баллонный углекислый газ квалификации «ч».

Выщелачивание Al из КШ водным 4М раствором  $NaOH$  проводили в реакторе из нержавеющей стали снабженным перемешивающим устройством и обратным холодильником. Заданную температуру поддерживали при помощи глицериновой бани. После выщелачивания пульпу центрифугировали в пластиковой пробирке, отделяли водную фазу и проводили исследования по

выделению алюминия из растворов. Смешанный алюминий-скандиевый щелочно-карбонатный раствор готовили смешением щелочного раствора алюминия с карбонатным раствором скандия. Последний получали растворением свежесозажденного из водного раствора  $Sc(NO_3)_3$  гидроксида скандия в 0,5М  $Na_2CO_3$ . Смешанный щелочно-карбонатный раствор содержащий 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc, использовали для изучения гидролитического осаждения.

Как было показано ранее, при сатурации газообразного  $CO_2$  через щелочной раствор Al происходит образование нерастворимого  $NaAlCO_3(OH)_2$ . При расходе  $CO_2$  1,5 л/мин уже через 10 мин алюминий в равновесном водном растворе не обнаружен. На всех представленных на рис. 1 кинетических зависимостях выделяется начальный участок, на котором в течение 10 мин не наблюдается никакого изменения концентрации Al в растворе. Этот период связан с нейтрализацией избытка щелочи угольной кислотой.

В тоже время при сатурации  $CO_2$  в течении 120 мин 1,43 г/л раствора Sc в 0,5М  $Na_2CO_3$  в отсутствие Al образование осадков скандия не наблюдается. Конечный pH раствора после прекращения подачи  $CO_2$  составил 10,0.

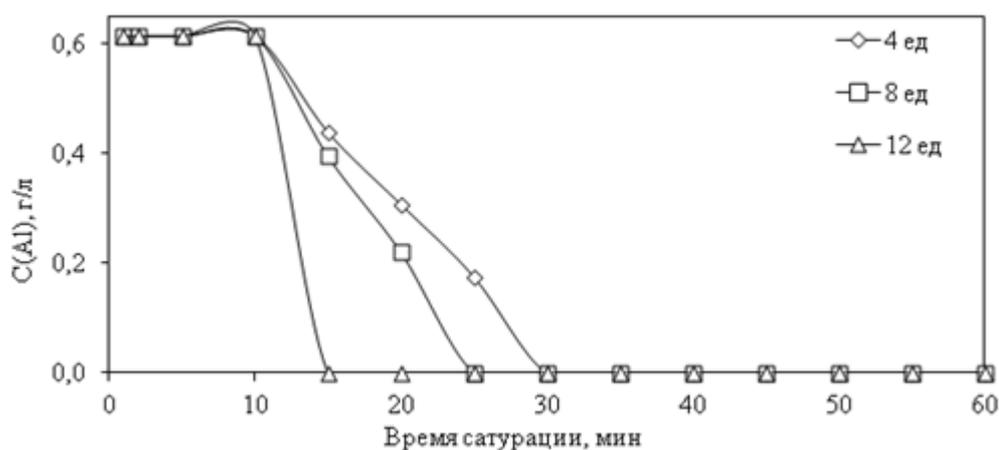


Рис. 1. Кинетика осадкообразования Al при барботаже  $CO_2$  через раствор выщелачивания КШ 4,0М водным раствором  $NaOH$ , содержащим 0,61 г/л Al, при расходе  $CO_2$ , л/мин: 0,5 – 4 ед.; 1,0 – 8 ед.; 1,5 – 12 ед.

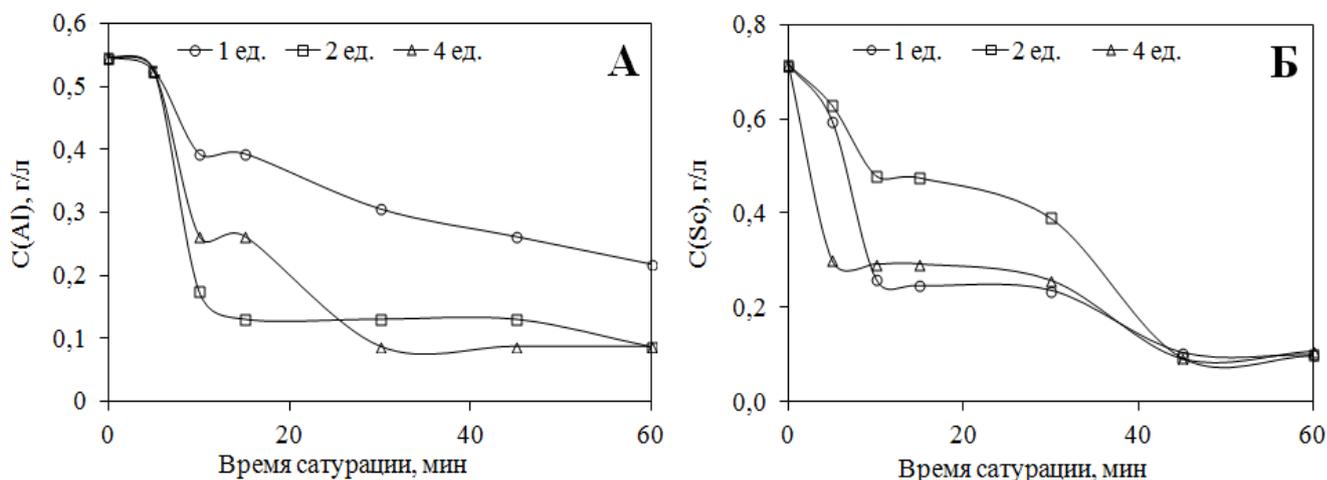


Рис. 2. Кинетика осадкообразования Al (А) и Sc (Б) при сатурации газообразным  $CO_2$  модельного щелочно-карбонатного раствора, содержащего 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc, при расходе газообразного  $CO_2$ , л/мин: 0,125 – 1 ед.; 0,25 – 2 ед.; 0,5 – 4 ед.

При барботаже газообразного  $\text{CO}_2$  через смешанный щелочно-карбонатный раствор, содержащий 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc, так же как и в случае щелочного раствора Al, происходит образование вторичных осадков белого цвета. Установлено, что скорость выделения Al и Sc в осадок повышается с увеличением расхода  $\text{CO}_2$ , особенно это выражено для начальных участков кинетических кривых, рис. 2. В тоже время полноты выделения этих металлов в осадок не достигается даже за 60 мин сатурации. Остаточная концентрация Al после 60 мин сатурации смешанного раствора составила 0,22 г/л при барботаже 0,125 л/мин  $\text{CO}_2$  и 0,09 г/л – при 0,25 и 0,5 л/мин  $\text{CO}_2$ . Остаточная концентрация Sc при тех же условиях составила 0,10–0,11 г/л. В смешанный осадок было переведено 83,6% Al и 85,9% Sc из присутствовавших в исходном щелочно-карбонатном растворе.

Таким образом, скандий соосаждается из карбонатных растворов только в присутствии алюминия в рассмотренной области концентраций, что подтверждает предположения об образовании смешанных гидролитических полимеров скандия и алюминия.

Для определения состава осаждаемых соединений алюминия и скандия был получен спектр РФА, выделенного и высушенного на воздухе

смешанного осадка, представленный на рис. 3. Анализ полученного спектра РФА по кристаллографической базе JCPDS позволил выявить следующие кристаллические фазы:  $\text{AlO}(\text{OH})$  (карта № 83–1505),  $\text{ScOOH}$  (карта № 72–0360),  $\text{Al}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (карта № 42–0588) и  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$  (карта 45–1359). Кроме того, остались неидентифицированными фазы при величине угла  $2\theta=23^\circ$ .

Отсутствие в базе JCPDS данных по смешанным полимерным гидроксо-карбонатным соединениям Al и Sc, а также сильное уширение всех сигналов в спектре РФА, соответствующее рентгеноаморфной структуре осадка, не позволили однозначно провести интерпретацию полученного спектра РФА. Тем не менее, наличие в идентифицированных в составе осадка фазах гидроксидных групп, которые обычно принимают участие в полимеризационных процессах, позволяет предположить протекание таких превращений во времени. Очевидно, что химия смешанных гидролитических полимеров Al и Sc, а также других поливалентных редких элементов, требует более подробного и пристального исследования различными современными физико-химическими методами с целью более точного определения состава образующихся соединений.

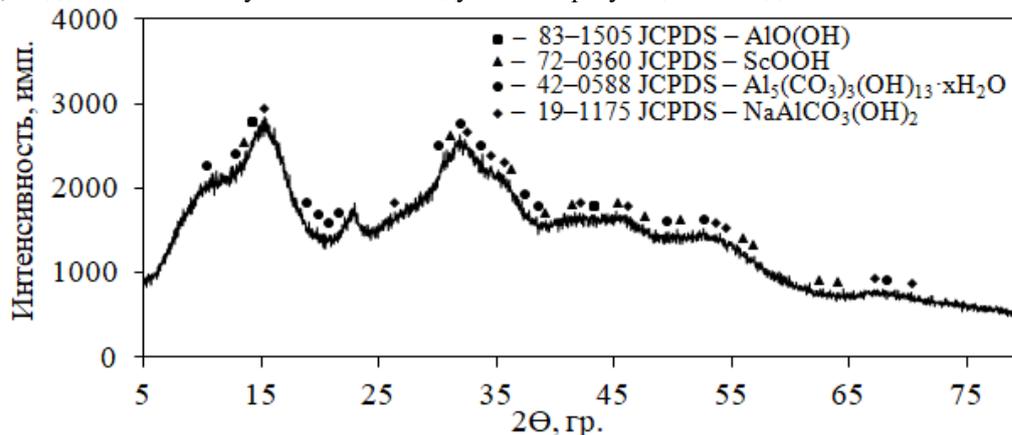


Рис. 3. РФА спектр смешанного осадка Al и Sc, полученного при барботаже 0,5 л/мин  $\text{CO}_2$  в течение 60 мин через щелочно-карбонатный раствор, содержащий 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают высказанные ранее предположения о протекании гидролитической полимеризации в щелочно-карбонатных растворах, содержащих алюминий и скандий. В отсутствие алюминия в растворе в изученном интервале концентраций образования гидролитических полимеров скандия не происходит. Эти выводы имеют прямое отношение к извлечению скандия из КШ в карбонатные растворы: для повышения извлечения скандия из КШ необходимо предварительно удалить из них остатки алюминия, чтобы избежать вторичного осадкообразования и выделения во вторичные осадки скандия.

#### Список литературы

1. Степанов С.И., Маунг Маунг Аунг, Бояринцев А.В., Гозиян А.В., Чекмарев А.М. О комплексной переработке красных шламов // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ–2017: Сборник материалов международной научно-практической конференции 21–22 июня 2017 г. М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ». 2017. С. 278–281.
2. Бояринцев А.В., Маунг Аунг Маунг, Йе Аунг Хтет, Степанов С.И. Извлечение алюминия при комплексной переработке красных шламов // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 3. С. 317–322.
3. Степанов С.И., Аунг Маунг Маунг, Аунг Хтет Йе, Бояринцев А.В. Химические аспекты карбонатного выщелачивания скандия из красных шламов // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 4. С. 349–355.

УДК 669.85/86:061

Синегрибова О.А.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ Zr-Hf И ЛАНТАНОИДОВ, ВЫПОЛНЕННЫЕ НА КАФЕДРЕ ТРЭН

**Синегрибова Оксана Афанасьевна**, профессор, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе (ТРЭН), e-mail: oasinegr@gctu.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д.9

*Представлен обзор работ, имеющих отношение: к созданию промышленного экстракционного производства циркония в СССР, к повышению эффективности производства Zr на АО ЧМЗ (РФ), к поиску новых эффективных экстрагентов РЗЭ.*

**Ключевые слова:** экстракция, трибутилфосфат, цирконий, гафний, лантаноиды, третья фаза, фосфазены, таутомерия

## INVESTIGATION OF EXTRACTION SEPARATION OF NITRATES Zr-Hf AND LANTANIDES, PERFORMED AT TREN DEPARTMENT

Sinegribova O.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The review of investigations related to with the creation of industrial extraction production of Zr in the USSR, to increasing the efficiency of Zr production at ChMZ JSC (RF), to the search for new efficient extractants of REE is presented.*

**Key words:** extraction, tributylphosphate, zirconium, hafnium, lanthanides, the third phase, phosphazenes, tautomerism.

Исследование экстракционного процесса для разделения близких по свойствам элементов, необходимых для атомной техники было начато на кафедре ТРЭН (прежнее название – кафедра технологии редких и рассеянных элементов) во второй половине прошлого столетия. В стране ставилась задача создания экстракционного производства циркония, свободного от гафния, которое включало вскрытие циркона с содой, приготовление из спека азотокислого раствора, из которого при контакте с раствором трибутилфосфата в качестве экстрагента возможно получать в органической фазе свободный от гафния цирконий. К созданию этой технологии были подключены различные организации, в том числе кафедра технологии редких и рассеянных элементов РХТУ им.Д. И. Менделеева (тогда – МХТИ им.Д. И. Менделеева). На кафедре проводились углубленные исследования химического поведения циркония и гафния в объеме раствора и на границе раздела фаз, изучение процессов полимеризации гидролизованых соединений циркония вплоть до образования устойчивых неэкстрагируемых соединений. Исследована возможность сополимеризации циркония с некоторыми элементами с включением этих элементов в устойчивые полимерные формы циркония. Проведенные исследования дали возможность подробного описания разрабатываемой экстракционной технологии разделения нитратов циркония и гафния с предсказанием поведения целевых компонентов и типичных примесных элементов на всех стадиях технологической схемы. Группа сотрудников (Синегрибова О.А., Чижевская С.В., Ланин В.П.) нашла решение двух важнейших задач: освобождение азотокислого раствора

циркония от кремниевой кислоты, склонной в азотнокислых растворах к гелеобразованию, которое полностью закрывало возможность проведения экстракционного процесса, и подбор растворителя, способного отмывать не разбирая конструкции мощных центробежных экстракторов от забивавшего их внутреннюю часть осадка дибутилфосфата циркония, возникавшего в процессе кислотного гидролиза трибутилфосфата. Отработанная технология получения циркония экстракционным способом успешно работала на предприятии Минсредмаш СССР, и впоследствии основы предложенной технологии были перенесены на ныне действующее в РФ предприятие по производству циркония, свободного от гафния – АО Чепецкий Механический Завод (ЧМЗ).

Спустя некоторое время на АО ЧМЗ была поставлена задача увеличения производительности экстракционного отделения получения циркония, которую на производстве пытались первоначально решить повышением концентрации экстрагента (трибутилфосфата) в органической фазе. Однако технологам неожиданно пришлось столкнуться с появлением в азотнокислых средах четко выраженной третьей фазы, препятствующей нормальной работе экстракционного оборудования. Для решения этой проблемы были возобновлены совместные работы АО ЧМЗ и кафедры ТРЭН. Возникла необходимость подробного исследования коллоидно-химического аспекта процесса экстракции нитратов циркония и гафния трибутилфосфатом. Появившиеся в 90-е годы единичные публикации ставили целью обратить внимание исследователей на возможное образование обратных мицелл или везикул в некоторых экстракционных системах, но не носили характер

систематического исследования. Подробное исследование систем «раствор нитрата циркония – раствор ТБФ в различных разбавителях – азотная кислота варьируемой концентрации» различными методами, в том числе методом лазерного светорассеяния, было проведено на кафедре ТРЭН. Коллоидно-химическое поведение нитратов циркония в органической фазе, содержащей ТБФ, было изучено в кандидатской диссертации М.Ю. Шавкуновой [1]. До этого исследования считалось, что третья фаза возникает в результате ограниченной растворимости экстрагируемых соединений в разбавителе. Оказалось, наоборот: появившаяся дополнительная органическая фаза представляет собой чистый разбавитель, она возникает тогда, когда органическая фаза в результате экстракции коллоидных частиц приобретает полярность, препятствующую хорошей растворимости разбавителя. Шавкунова М.Ю. определила границы появления третьей фазы при различных разбавителях ТБФ, выявила влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на объемы образующихся двух органических фаз, установила размеры образующихся в органических фазах коллоидных частиц. Главное, она показала, что избежать появления третьей фазы можно, сделав третью фазу не третьей, а единственной органической фазой, в которой сплошным фоном служат обратные мицеллы сольватов комплексных кислот циркония, среди которых располагаются молекулы растворителя. В этом случае можно рассчитать предельное значение концентрации ТБФ, увеличивающее экстракцию циркония без образования дополнительной фазы. На предложенный метод был получен патент [2], успешно выданный на АО ЧМЗ в 2015 г.

Современное развитие науки и техники диктует все возрастающую потребность в редкоземельных элементах (РЗЭ) высокой степени чистоты, к 2020 году прогнозируется увеличение потребления РЗЭ в 1,5 раза. Это стимулирует дальнейшее развитие производства РЗЭ, поиска наилучших условий для осуществления этого процесса, что для РФ является вопросом первостепенной важности в связи с доминирующим положением КНР на рынке РЗЭ и все возрастающей ценой этих элементов.

В технологии РЗЭ особое внимание уделяется экстракционным методам.

Экстракционные методы применяются как для комплексного извлечения редкоземельных элементов, так и для их разделения на группы и индивидуальные соединения, причем поиск новых дешевых и эффективных экстрагентов не теряет актуальности.

Исследуемый экстрагент – фосфонитрильное соединение (фосфазен) – был синтезирован на кафедре технологии пластмасс РХТУ им. Д.И.

Менделеева. В качестве разбавителя использовали декан.

Фосфазен – гидрокситетра(2-этилгексилокси)-фосфазофосфонил. Исходное агрегатное состояние – жидкость, кислотное число = 1,61. Структурная формула соединения приведена на рис. 1, где OR – 2-этилгексилокси.

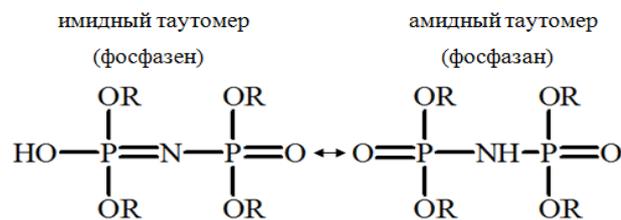


Рис. 1. Структурная формула экстрагента гидрокситетра (2-этилгексилокси)-фосфазофосфонил.

В структуре представленного соединения возможно протекание фосфазен-фосфазановой перегруппировки. Химический анализ и ИК спектроскопия подтвердили положение, высказанное Кендлиным с сотр.[3], что переходные металлы при реакции с органическими соединениями, способными к таутомерной перегруппировке, фиксируют енольную форму таутомера. На основании химического анализа и ИК спектроскопических исследований возможно предположить следующую формулу соединения РЗЭ с фосфазеном (Рис.2).

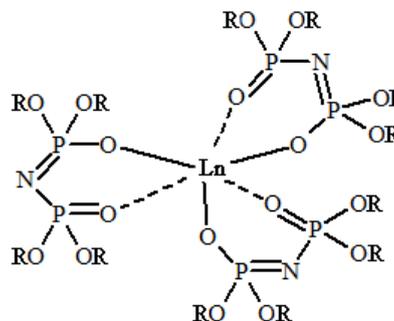


Рис 2. Структурная формула продукта реакции лантаноида с имидофосфазенами.

Благодаря такой структуре исследуемый фосфазен является чрезвычайно сильным коллективным экстрагентом РЗЭ [4].

Реэкстракция возможна при использовании 3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Но фосфазен имеет значительное преимущество перед многими другими экстрагентами, так как он экстрагирует РЗЭ из нитратно-фосфатных сред с достаточно высокими коэффициентами распределения и ожидаемого разделения. (Рис.3, Табл.1).

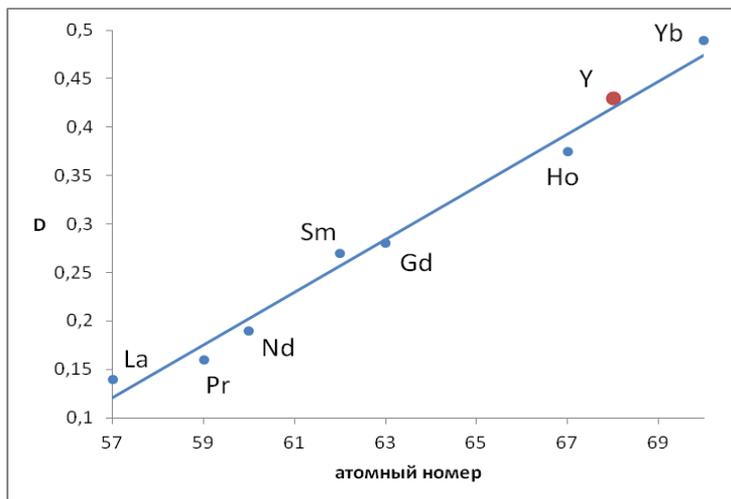


Рис 3. Зависимость коэффициента распределения РЗЭ от атомного номера.  
 $[HNO_3]=0,3$  моль/л,  $[H_3PO_4]=0,6$  моль/л,  $[Ф]=0,6$  моль/л

Таблица 1. Коэффициенты разделения РЗЭ при экстракции из нитратно-фосфатных сред  
 $[HNO_3]=0,3$  моль/л,  $[H_3PO_4]=0,6$  моль/л,  $[Ф]=0,6$  моль/л

Me	La/Y	Pr/La	Nd/Pr	Sm/Nd	Gd/Sm	Ho/Gd	Yb/Ho
S	3,07	1,14	1,19	1,43	1,04	1,34	1,31

Следовательно, фосфазены могут быть использованы для извлечения РЗЭ из нитратно-фосфатных отходов переработки апатита и монацита. Они являются перспективными экстрагентами и требуют дальнейшего углубленного извлечения.

### Список литературы

1. Шавкунова М.Ю. Влияние природы исходного соединения на состояние циркония в водной и органической фазах системы  $Zr-HNO_3-TBF$ -разбавитель // Автореферат дисс. на соискание уч. ст к.х.н. Москва, 2013. 19 с.

2. Васильев Д.И., Копарулина Е.С., Лихачева О.Г., Москаленко О.П., Свиридов А.М., Синегрибова О.А., Шавкунова М.Ю., Штуца М.Г.. Способ экстракционного извлечения циркония и гафния. Патент № 2557594, приоритет от 15 ноября 2013 г.

3. Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. «Реакции координационных соединений переходных металлов». Пер. с англ., под ред д.х.н. Ермакова А.Н. М.: «Мир». 1970. 392 с.

4. Рябоченко М.Д., Шумихин К.В., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Фосфазены как коллективные экстрагенты РЗЭ // Химическая технология. 2018. № 12. С.562-568

УДК 544.461:546.831.4

Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо

## ГЕТЕРОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**Жуков Александр Васильевич**, к.х.н, доцент, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

e-mail: lexzhukov@yandex.ru;

**Чижевская Светлана Владимировна**, д.х.н., профессор, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

e-mail: chizh@rctu.ru;

**Пьяе Пьо**, аспирант, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

e-mail: pyaephyo881@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Обсуждается возможность применения гетерофазных методов для синтеза гидроксида циркония и материалов на основе  $ZrO_2$ . Показано, что гетерофазные методы позволяют контролировать характеристики гидроксидов, в частности, их морфологию, удельную поверхность, а также фазовый состав получаемых из них оксидов.*

**Ключевые слова:** гетерофазный синтез, морфология, удельная поверхность, фазовый состав

## THE HETEROPHASE METHODS SYNTHESIS OF ZIRCONIUM HYDROXIDE

Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V., Pyae Phyo

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The possibility of using heterophase methods for the synthesis of zirconium hydroxide and materials based on  $ZrO_2$  is discussed. It is shown that heterophase methods allow controlling the characteristics of hydroxides, in particular, their morphology and specific surface area, as well as the phase composition of oxides obtained from them.*

**Key words:** heterophase synthesis, morphology, specific area, phase composition

Гидроксиды циркония и гафния служат исходными соединениями в синтезе наноструктурированных оксидов, используемых в производстве керамики, электроники, люминофоров, катализаторов и их носителей и т.п.

Для получения гидроксидов циркония применяют преимущественно методы осаждения из растворов солей. Получающиеся при этом гелеобразные осадки плохо фильтруются и отмываются от примесей маточного раствора, имеют широкое распределение частиц по размерам и склонность к агломерации.

Как показала практика, этот метод неэффективен (особенно при использовании слабых оснований) и в случае прекурсоров, в которых цирконий входит в состав комплексного аниона с фтором (фтороцирконаты щелочных элементов). Более перспективными и универсальными методами синтеза гидроксида циркония являются гетерофазные методы. В частности, метод гетерофазной конверсии (ГК), основанный на обработке твердой соли циркония раствором основания [1,2], который может быть использован для синтеза гидроксида практически из любых солей циркония (в том числе малорастворимых в воде): оксихлорида, фтороцирконатов щелочных

элементов, тетрахлоридов, оксинитрата, дисульфата, ацетата и др.

К гетерофазным методам относится и метод гетерофазного осаждения, в основе которого лежит распыление в раствор основания заданной концентрации высококонцентрированных, нагретых до определенной температуры растворов солей [3]. Метод можно использовать для синтеза многокомпонентных порошков смешанных гидроксидов циркония-иттрия, циркония-иттрия-алюминия, алюминия-иттрия и др. [4].

Проведенные нами исследования показали, что степень конверсии соединений циркония в гидроксиды зависит от целого ряда параметров: природы соединения циркония, природы и концентрации раствора основания, температуры процесса, соотношения реагентов, длительности и способа контакта фаз, дисперсности соединения циркония. При гетерофазном осаждении на характеристики гидроксида циркония оказывает влияние также концентрация соединения циркония и условия проведения процесса.

Варьирование параметров синтеза позволяет контролировать морфологию синтезируемых гидроксидов (рис. 1).

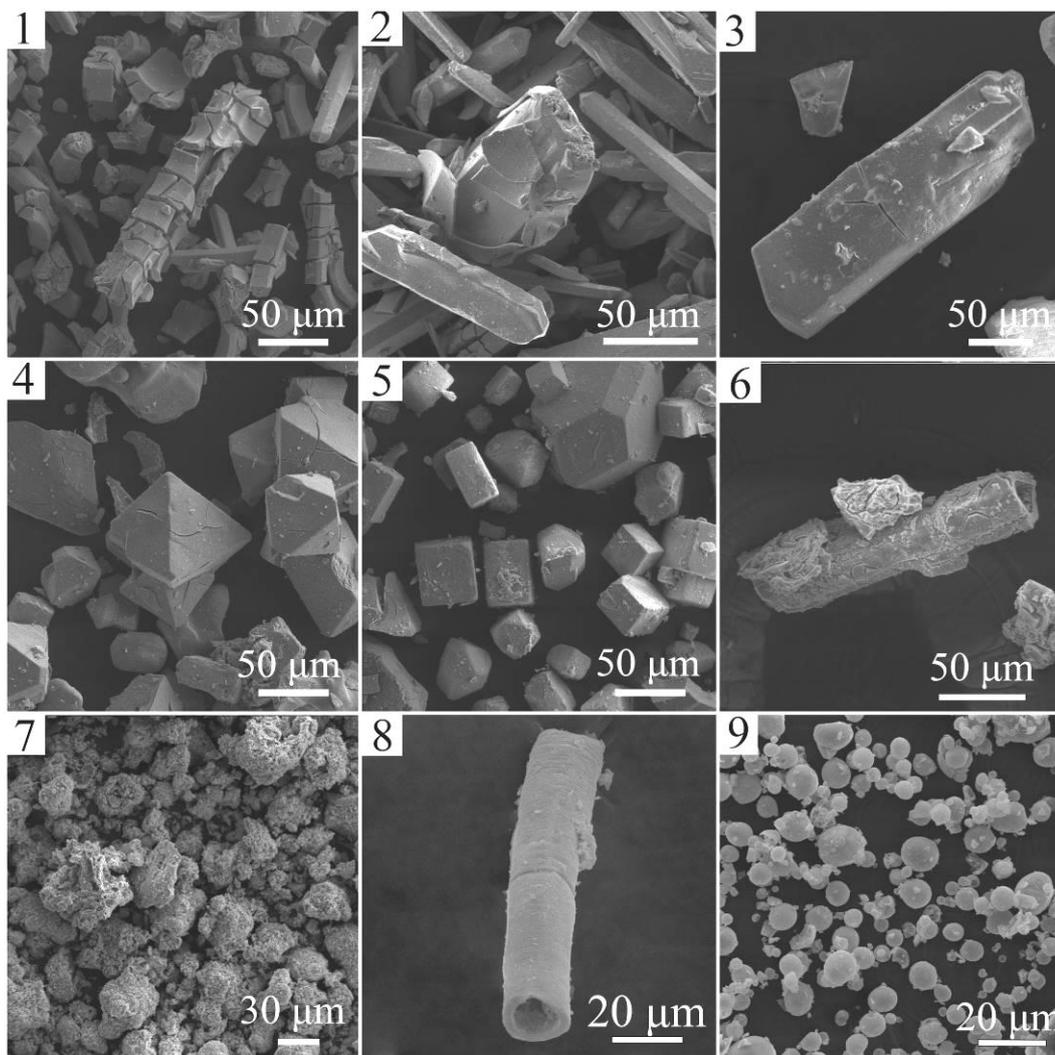


Рис. 1. Морфология гидроксидов циркония, синтезированных гетерофазными методами из разных соединений циркония:

1 –  $\text{Cs}_2\text{ZrF}_6$ ; 2 –  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$ ; 3 –  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ; 4 –  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ; 5 –  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ; 6,8,9 –  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 7 –  $\text{ZrCl}_4$

Гидроксиды, получаемые гетерофазными методами, являются маловодными наноструктурированными рентгеноаморфными веществами с высоким содержанием циркония.

Гетерофазные методы помимо морфологии позволяют контролировать состав синтезируемых гидроксидов: от  $\alpha$ -формы ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) до  $\delta$ -формы ( $\text{ZrO}_{1.5}(\text{OH})$ ), их удельную поверхность (от 150 до 300  $\text{m}^2/\text{г}$ ).

При термообработке гидроксидов, полученных гетерофазными методами, образуются различные полиморфные модификации  $\text{ZrO}_2$ , содержание которых также можно контролировать путем изменения условий гетерофазного синтеза. Так, например, при использовании щелочей в качестве основания из гидроксида, подвергнутого термообработке при температуре 500°C, может быть получен монофазный метастабильный тетрагональный диоксид циркония с размером кристаллитов 7 нм.

Гетерофазные методы синтеза нами успешно использованы для синтеза многокомпонентных систем на основе диоксида циркония для изготовления функциональных материалов, в

частности высокопрочной керамики ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ), твердых электролитов ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ), люминофоров ( $\text{Ca,Sr,BaZrO}_3\text{:Eu}$ ).

#### Список литературы

1. Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Сахаров В.В. и др. Получение малогидратированной гидроокиси циркония // Журнал неорганической химии. 1972. Т. 17. Вып. 1. С. 60-65.
2. Жуков А. В., Чижевская С. В., Пьяе Пью. Гетерофазная конверсия  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  в гидроксид циркония // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 7. С. 762–768
3. Чижевская С.В., Жуков А.В., Клименко О.М., Чекмарев А.М., Лукин Е.С., Попова Н.А. Получение наноструктурированных порошков частично стабилизированного диоксида циркония для керамики с высокой механической прочностью // Стекло и керамика. 2010. № 4. С. 18-21.
4. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 4. // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 9. С. 2-10.

УДК 66.084.2:546.79:546.49

Никулина У.С., Чижевская С.В., Науменко Н.А.

## ГИДРОКЛАССИФИКАЦИЯ КАК ОДИН ИЗ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ПОЧВОГРУНТОВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ РАДИЕВОГО РЯДА ИЛИ РТУТИ

**Никулина Ульяна Сергеевна\***, начальник научно-исследовательского отдела

e-mail: nikulina.uln@gmail.com;

**Чижевская Светлана Владимировна**, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

e-mail: chizh@rctu.ru;

**Науменко Николай Александрович\***, технический директор

e-mail: nnt8@yandex.ru;

\*ООО «Корпорация по Ядерным Контейнерам», Москва, Россия

123298, Москва, ул. Маршала Бирюзова, д. 1, к. 1;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Приведены результаты исследований по очистке техногенных почвогрунтов, загрязненных радионуклидами радиевого ряда или ртутью, с применением пульсационной колонны гидроклассификации.*

**Ключевые слова:** гидроклассификация, пульсационная колонна, радионуклиды, ртуть, техногенные почвогрунты.

## HYDROCLASSIFICATION AS ONE OF THE MOST EFFICIENT METHOD FOR CLEANING-UP OF MAN-MADE SOILS FROM <sup>226</sup>Ra DECAY FAMILY RADIONUCLIDES OR MERCURY

Nikulina.U.S., Chizhevskaya S.V., Naumenko N.A.

LLC Nuclear Container Corporation;

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Researching results of cleaning-up of man-made soils from <sup>226</sup>Ra decay family radionuclides or mercury with pulse column using have been discussed.*

**Key words:** Hydroclassification, pulse column, radionuclides, mercury, man-made soils.

Интенсивное развитие предприятий различных отраслей промышленности, многочисленные техногенные аварии неизбежно приводят к образованию территорий, почвогрунты которых загрязнены органическими и неорганическими соединениями тяжелых металлов, в частности, ртутью, а также радионуклидами. Источниками поступления в окружающую среду радионуклидов и ртути являются предприятия по добыче и переработке минерального сырья, тепловые электростанции, объекты ядерного топливного цикла, производства хлорвинила, красителей и др. Так например, согласно данным доклада «Реабилитация территорий государств-участников СНГ, подвергшихся деятельности урановых производств» (Экономический совет СНГ, 27.12.2006), в РФ реабилитации территорий подлежат не менее 10 радиационно-опасных объектов, загрязненных в результате добычи и переработки урановых руд.

Несмотря на исключительную актуальность проблемы и существование разнообразных вариантов методов очистки почвогрунтов от радионуклидов и тяжелых металлов, разработанных

к настоящему времени в различных странах, высокоэффективной и универсальной технологии до сих пор не создано. Известные на сегодняшний день методы можно разделить на три группы: безреагентные, реагентные, их комбинации.

Безреагентный метод гидроклассификации почвогрунтов, загрязненных радионуклидами, позволяет с высокой эффективностью концентрировать их в глинистой фракции. Гидроклассификация загрязненных <sup>137</sup>Cs супесчаных почвогрунтов в пульсационной колонне дает возможность сократить их массу на 85-90% в то время, как гидроклассификация в гидrocиклонах, винтовых, спиральных классификаторах радиоактивных почвогрунтов со схожим фракционным и радионуклидным составом позволяет снижать их массу всего на 55-85%.

В результате исследований, проведенных в 2010-2016 гг. по очистке почвогрунтов техногенного происхождения от радионуклидов радиевого ряда или ртути с применением пульсационной колонны гидроклассификации, была продемонстрирована принципиальная возможность использования этого аппарата для очистки почвогрунтов от

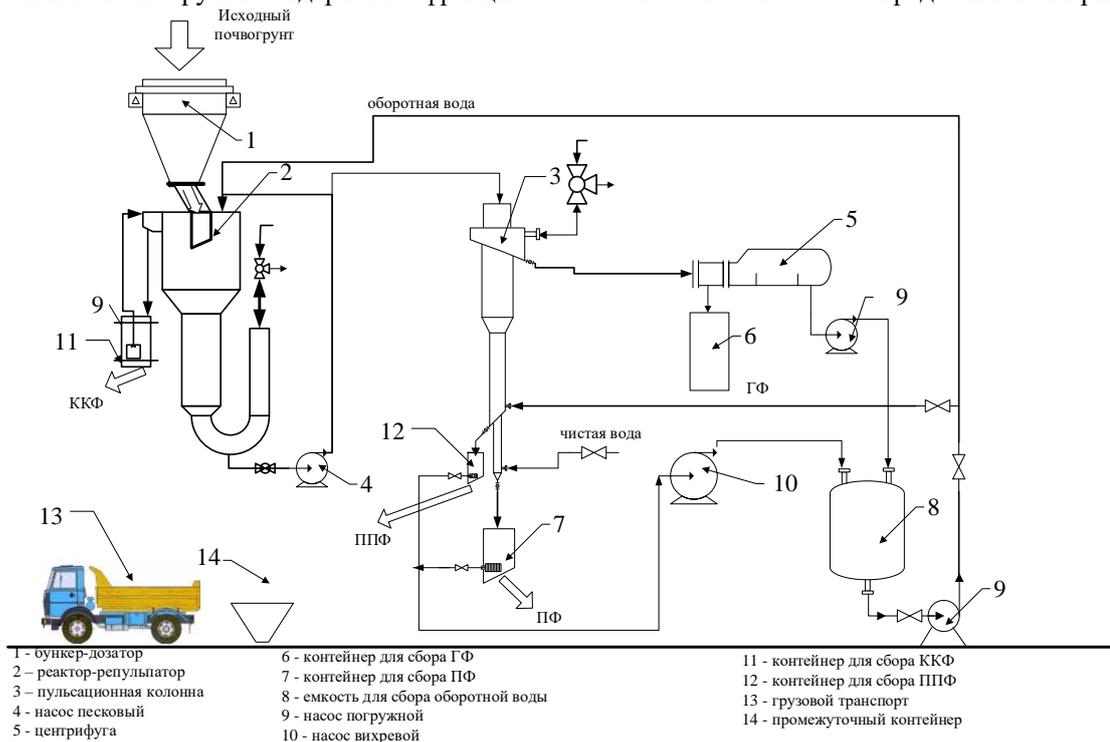
радионуклидов радиевого ряда или ртути и ее соединений [1,2].

В объектах исследования, отобранных на территории одного из промышленных предприятий РФ, наряду с естественными компонентами почвы, в значительном количестве присутствовал строительный мусор (полимерные материалы, обломки кирпичей, фрагменты бетона, металлической арматуры и т.п.). В радиоактивных образцах почвогрунтов содержание  $^{226}\text{Ra}$  достигало 12 кБк/кг, в ртутьсодержащих компонентах – 350 мг/кг.

Изучение исходных образцов показало, что в радиоактивных почвогрунтах содержание фракции –

0,01 мм составляло 30-40% масс., а  $^{226}\text{Ra}$  преимущественно присутствовал в прочносвязанной форме (85-91%). В ртутьсодержащих почвогрунтах содержание фракции – 0,01 мм составляло 20-40% масс. Наряду с металлической ртутью, в исходных образцах присутствовали различные ее органические, неорганические формы.

Очистку загрязненных почвогрунтов проводили с помощью укрупненной лабораторной установки, основным аппаратом которой является пульсационная колонна гидроклассификации с тарельчатой насадкой КРИМЗ (производительность до 500 кг/ч). Принципиальная аппаратурно-технологическая схема представлена на рисунке 1.



**Рис. 1** Принципиальная аппаратурно-технологическая схема процесса очистки загрязненных почвогрунтов ГФ – глинистая фракция; ПФ – песковая фракция; ККФ – крупнокусковая фракция; ППФ – промежуточная песковая фракция

Гидроклассификация радиоактивных почвогрунтов в оптимальных режимах обеспечивала концентрирование в глинистой фракции до ~66%  $^{226}\text{Ra}$ , при этом до 85% масс. почвогрунтов можно вернуть в хозяйственный оборот ( $A_{уд} \leq 4,0$  кБк/кг).

Гидроклассификация ртутьсодержащих почвогрунтов позволила сконцентрировать ~63% всей массы ртути в глинистой фракции (~28% от массы почвогрунтов). Поскольку содержание ртути большей части очищенных почвогрунтов не превышало 15 мг/кг, их можно использовать для заполнения котлованов с перекрытием слоем чистого грунта высотой не менее 0,5 м.

Полученные экспериментальные данные положены в основу технологической и аппаратурной схем стационарного и мобильного комплексов по очистке техногенных почвогрунтов от радионуклидов радиевого ряда или ртути до норм

ПДК их в почвах с производительностью от 1 до 20 т/ч. Разработанная технология запатентована [3].

#### Список литературы

1. Дьяков В.С., Никулина У.С., Чижевская С.В., Науменко Н.А., Гладков С.Ю. Очистка грунтов антропогенного происхождения, загрязненных ртутью, с использованием колонны гидроклассификации // Химическая технология. 2013. № 4. С. 247-251.

2. Никулина У.С., Науменко Н.А., Дьяков В.С., Чижевская С.В. Очистка грунтов, загрязненных радионуклидами, с использованием колонны гидроклассификации // VII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012». Тезисы докладов. Димитровград. 2012. С. 263.

3. Способ очистки почвогрунта от загрязнений и установка для его осуществления: пат. 2562806 Рос. Федерация. № 2014132935/07; заявл. 11.08.2014; опублик. 10.09.2015. Бюл. № 25. 9 с.

УДК 669:849

Трошкина И.Д.

## КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПЕРВИЧНОГО НЕТРАДИЦИОННОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

**Трошкина Ирина Дмитриевна**, профессор, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: tid@rctu.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Разработаны физико-химические основы гидromеталлургических процессов комплексной переработки ренийсодержащего первичного нетрадиционного и вторичного сырья.*

**Ключевые слова:** рений, комплексная переработка, гидromеталлургия, нетрадиционное сырье, вторичное сырье, сорбция, мембранные процессы.

## COMPLEX PROCESSING OF RHENIUM-CONTAINING PRIMARY NON-TRADITIONAL AND SECONDARY RAW MATERIAL

Troshkina I.D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The physico-chemical bases of hydrometallurgical processes for complex processing of rhenium-containing primary non-traditional and secondary raw materials have been developed.*

**Key words:** rhenium, complex processing, hydrometallurgy, non-traditional raw materials, secondary raw materials, sorption, membrane processes.

Рений, важнейший стратегический материал – незаменимый компонент суперсплавов, используемых в авиакосмической отрасли, и катализаторов риформинга нефти. Накопление в природном сырье определяют халькофильные и органофильные свойства рения. Благодаря халькофильным свойствам он концентрируется в медно-молибден-порфириновых и медных месторождениях – традиционных сырьевых источниках рения. В структуре сырьевой базы за рубежом основное место занимают медно-молибденовые месторождения, а в странах СНГ – медистые песчаники [1, 2]. Отсутствие на территории России удовлетворяющих потребность отечественной промышленности запасов традиционного рениевого сырья, делает актуальной задачу отыскания альтернативных его источников. Рений – один из немногих металлов, для которого перспективы обнаружения крупных сырьевых объектов, подобных зарубежным месторождениям, в России ограничены. Развитие минерально-сырьевой базы рения в направлении поиска и освоения нетрадиционных источников сырья может быть достигнуто за счет выявления продукто-концентраторов рения при комплексной переработке различных видов сырья, а также разработки и усовершенствования гидromеталлургических методов, обеспечивающих глубину выделения микроколичеств рения, его концентрирование и очистку.

В кратком обзоре приводятся результаты исследований в этой области, проведенные в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева на кафедре технологии редких

элементов и наноматериалов на их основе в период с 2009 по 2019 гг.

**Полиметалльное урановое сырье.** Рений – один из наиболее ценных компонентов урановых руд [2-4]. Нижний концентрационный предел рентабельного его извлечения из продуктивных растворов подземного выщелачивания урановых руд составляет 0,2 мг/л.

Одним из перспективных российских сырьевых источников рения могут быть растворы подземного выщелачивания уранового полиметалльного сырья Подмосковной провинции (совместная работа с Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов). Для извлечения рения из растворов такого состава были успешно опробованы, наряду с известными, синтетические гранулированные наноструктурированные иониты нового поколения на стирольно-акрилатной основе отечественного производства. Отсутствие мезопор и развитая структура с каналами нанометрового диапазона обуславливает повышенную емкость ионитов и приводит к уменьшению его расхода [2-9]. Установлено, что присутствие фульвокислот в меньшей степени отражается на стабильности емкостных свойств этих ионитов в сравнении с традиционными.

В работе была показана возможность прямого осаждения рения с использованием высокомолекулярных водорастворимых полиэлектролитов (ПЭ) из полупродукта сорбционной переработки урансодержащих растворов [2].

**Горючие сланцы.** Поскольку объемы месторождений исчисляются миллиардами тонн,

ресурсы рения в них, несмотря на его сравнительно невысокие концентрации, велики. Перспективным сырьевым источником рения являются горючие сланцы Ленинградской области. Совместно с Дальневосточным геологическим институтом РАН изучена возможность выщелачивания рения растворами различного состава с последующим сорбционным его извлечением и концентрированием.

**Забалансовые сульфидные медные руды.** При комплексной переработке этих руд образуются растворы различного состава. Для извлечения рения и других попутных элементов (серебра, осмия, палладия) изучен сорбционный метод с использованием как традиционных сорбентов, так и на стадиях концентрирования материалов с подвижной фазой экстрагентов [2, 10].

**Отходы суперсплавов на основе никеля.** Многокомпонентные ренийсодержащие сплавы содержат ряд ценных редких и цветных металлов, поэтому обязательным требованием к технологиям утилизации их отходов является комплексность переработки. К одному из видов вторичного рениевого сырья относятся шлифотходы, образующиеся при шлифовке изделий из жаропрочных сплавов. В отличие от переработки других видов отходов, для шлифотходов используются гидрометаллургические методы, связанные с селективным растворением порошкообразного сырья, приводящим к образованию сложных по составу растворов. Изучено растворение шлифотходов, извлечение рения из растворов сорбционным методом, выделение и разделение других ценных компонентов (вольфрама, молибдена, никеля и др.), в том числе электродиализом [11].

Для извлечения, концентрирования и разделения элементов разработаны мембранные методы ультрафильтрации, комплексообразовательной ультрафильтрации с использованием высокомолекулярных синтетических азотсодержащих водорастворимых полиэлектролитов [12], электродиализа [11]. Для проведения ультрафильтрации изготовлены полуволоконные модули для лабораторных и промышленных установок.

Показана возможность биосорбции рения из модельных и оборотных растворов подземного выщелачивания урана с использованием цианобактерии *Spirulina platensis* (совместно с сотрудниками Института физической химии и электрохимии РАН) [13].

#### Список литературы

1. Трошкина И.Д. Рений // Большая Российская энциклопедия: М.: Большая Рос. энцикл., 2015. Т. 28. С. 389-390.
2. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.

3. Редкие элементы в ядерном топливном цикле: монография / под ред. И. Д. Трошкиной, М. Озавы, К. Э. Германа. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. 272 с.

4. Трошкина И.Д., Руденко А.А. Подземное выщелачивание редких элементов: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 128 с.

5. Proceedings and selected lectures of the 10<sup>th</sup> International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6 – Moscow – Russia, Eds.: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granitsa, 2018, 503 p.

6. Troshkina I.D., Rudenko A.A., Obruchnikova Y.A., Imran Ali. In situ leaching of rhenium from polymetallic raw materials with sulphuric acid. Advances in Chemistry Research. // Nova Science Publishers Inc., New-York. 2018. V. 45. P. 217–235.

7. Патент РФ 2627838. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Ванин И.А., Субботина Т.Е., Руденко А.А. Способ извлечения рения из урановых растворов. Оpubл. 11.08.2017. Бюл. 23.

8. Трошкина И.Д., Абдрахманов Т.Г., Шилиев А.В., Майборода А.Б. Рений в нетрадиционном сырье: распределение и возможность извлечения // Разведка и охрана недр. 2011. № 6. С. 87-90.

9. Troshkina I.D., Balanovskyi N.V., Shilyaev A.V., Moiseenko V.A., Nway Shwan Oo. Sorption separation of rhenium and associated components of polymetallic raw materials // 8th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization. 2014. Proceedings and selected lectures. Nantes – Moscow – Las Vegas: Granica Publishing House, 2014. P. 424-438.

10. Troshkina I.D., Zakharyan S.W., Yun A.B., Gedgagov E.I. The recovery of rare metals from a sulphuric acid scrub solutions generated during the complex processing of copper sulphide ore.// Advances in Chemistry Research. Ed. J.C. Taylor. Nova Science Publishers Inc., New-York. 2018. V. 45. P. 43–76.

11. Трошкина И.Д., Печень В.А., Жукова О.А. Электродиализ растворов переработки рениевых суперсплавов // Экстракция и мембранные методы в разделении веществ: тезисы докладов международной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурин. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2018. С. 170-171.

12. Абдрахманов Т.Г., Трошкина И.Д., Потапова К.И., Майборода А.Б. Комплексообразовательная ультрафильтрация урана из минерализованных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. вып. 5. С. 626-632.

13. Zinicovscaia I., Safonov A., Troshkina I., Demina, L., German K. Biosorption of Re(VII) from Batch Solutions and Industrial Effluents by Cyanobacteria *Spirulina platensis*.// Clean – Soil, Air, Water. 2018. 46: 1700576. doi:10.1002/clen.201700576.

УДК 541.183 + 669.053.4

Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Вацура Ф.Я., Жукова А.А., Пьяе Пьо Аунг, Тарганов И.Е.

## ИМПРЕГНАТЫ И ТВЭКСЫ В ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Трошкина Ирина Дмитриевна**, профессор, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: oban1@yandex.ru;

**Вацура Фёдор Ярославович**, аспирант, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: vatsura\_aye@mail.ru;

**Жукова Ольга Александровна**, инженер, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: olliemelancholy@gmail.com;

**Пьяе Пьо Аунг**, аспирант, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: mice3982@gmail.com;

**Тарганов Игорь Евгеньевич**, ст. лаборант, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: targanov.igor@yandex.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Балановский Николай Владимирович**, начальник лаборатории синтеза ионообменных материалов  
e-mail: n3246185@yandex.ru

Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия  
115409, г. Москва, Каширское шоссе, 33

*Анализируются данные по сорбции редких элементов (рений, скандия) из водных растворов материалами, совмещающими свойства сорбентов и экстрагентов – импрегнатов и твэкс.*

**Ключевые слова:** сорбция, ТВЭКС, импрегнат, редкий элемент, рений, скандий.

## IMPREGNATE AND TVEX IN TECHNOLOGY OF RARE ELEMENTS

Trushkina I.D., Balanovsky N.V., Vatsura F.Ya., Zhukova O.A., Pyae Phyong Aung, Targanov I.E.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Data on the sorption of rare elements (rhenium, scandium) from aqueous solutions by materials combining the properties of sorbents and extractants (impregnates and TVEX) are analyzed.*

**Key words:** sorption, TVEX, SIR, rare element, rhenium, scandium.

Для извлечения и концентрирования металлов из растворов, образующихся при переработке минерального и техногенного сырья, широко применяются сорбенты различного типа. Эффективность извлечения металлов зависит от их селективности и специфичности. Сорбционные материалы, используемые в гидрометаллургии, должны обладать хорошими кинетическими характеристиками. Время установления сорбционного равновесия при извлечении металлов широко используемыми на практике гранульными синтетическими ионитами (смолами) обычно составляет не менее 4–6 ч. Лучшими кинетическими свойствами обладают волокнистые иониты, однако в настоящее время не до конца решены проблемы аппаратного оформления процессов с их использованием.

Жидкостная экстракция – один из устоявшихся гидрометаллургических методов концентрирования редких элементов и очистки растворов. Однако недостатки экстракции, такие как сложность разделения фаз в присутствии взвесей, использование летучих растворителей, не всегда могут быть преодолены. Процессы экстракции отличаются пожароопасностью, что требует дополнительных технических средств хранения и контроля.

Значительной селективностью и высокими кинетическими характеристиками при извлечении элементов обладают импрегнаты и ТВЭКСы – материалы с подвижной фазой экстрагентов, которые сочетают в себе свойства экстрагентов и сорбентов. В связи с этим получение новых материалов такого типа, изучение их свойств, направленных на улучшение сорбционных показателей, применительно к извлечению и концентрированию редких элементов, в том числе стратегически важных – рения и скандия, актуально.

Эти материалы получают в основном методом импрегнирования пористой матрицы экстрагентом. В англоязычной литературе импрегнированные материалы называют «Solvent Impregnated Resins» (SIR).

Альтернативным способом создания материалов такого типа является введение экстрагента в матрицу в процессе её синтеза. Материалы, полученные этим методом, названы твердыми экстрагентами (ТВЭКСами) (в англоязычной литературе – Levextrel-смолами). При их производстве используют экстрагенты различных классов – трибутилфосфат (ТБФ), фосфиноксид разнорадикальный (ФОР), диоктилметилфосфонат (ДИОМФ), ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК).

Несмотря на принципиально разные способы получения, импрегнаты и ТВЭКсы похожи по структуре и свойствам. В отличие от ионитов, эти сорбционные материалы не набухают в водных растворах, сохраняют механическую прочность как во влажном, так и в воздушно-сухом состоянии. По плотности, насыпной массе, механической прочности они подобны сорбентам, механизм же извлечения ими компонентов, как правило, аналогичен экстракционному.

Характерной особенностью ТВЭКсов импрегнатов является отсутствие химической связи между экстрагентом и полимерной матрицей. Благодаря подвижности жидкой фазы, эти материалы обладают улучшенными кинетическими характеристиками. Реализация процессов с их использованием позволяет исключить применение токсичных, летучих и пожароопасных органических разбавителей, избежать трудностей, связанных с отделением трудно расслаиваемых эмульсий («третьей фазы»), дает возможность извлекать металлы из неосветленных растворов и пульп, обеспечивает снижение загрязнения сточных вод органическими реагентами по сравнению с жидкостной экстракцией. Технологии с использованием импрегнатов и ТВЭКсов значительно менее энергоемки в сравнении с традиционными сорбционными, благодаря высокой степени концентрирования металлов.

В период с 2009 по 2019 гг. на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева были получены импрегнаты на основе стиролдивинилбензолного сополимера, активированных углей, смол, содержащие экстрагенты различного типа: кислотные (фосфорорганические кислоты), нейтральные (трибутилфосфат, фосфиноксид разнорадикальный, триоктилфосфиноксид), основные (первичные, третичные амины, циклогексиламин), четвертичные аммониевые основания (Aliquat 336). Изучены влияние типа и структуры носителя импрегнатов, кинетика импрегнирования полимерного носителя триалкиламином [2]. Найдены оптимальные режимы импрегнирования носителей различного типа триалкиламином, триоктилфосфиноксидом, фосфиноксидом разнорадикальным.

Определены сорбционные характеристики импрегнатов и ТВЭКсов различного состава, изготовленных в АО «ВНИИХТ», по отношению к редким металлам. Для сорбции рения из серноокислых растворов использовали импрегнат, содержащий триалкиламин [3], диизододециламин [4], циклогексиламин. Извлечение скандия осуществляли путем сорбции импрегнатом на основе сверхсшитого полистирола, содержащего ди-2-этилгексилфосфорную кислоту [5], фосфиноксид разнорадикальный [6] и их смеси (импрегнаты получены в лаборатории стереохимии сорбционных процессов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН). Сорбцию ниобия из солянокислых растворов проводили с

использованием импрегната, содержащего фосфиноксид [7].

Материалы с подвижной фазой экстрагента прошли тестирование с положительным результатом при извлечении редких элементов (рения, скандия, урана и др.) из реальных растворов переработки первичного минерального и органического, а также вторичного и техногенного сырья различного происхождения.

Проведенные в последние годы исследования по изучению сорбционных характеристик импрегнатов и ТВЭКсов на основе носителей и экстрагентов различного типа по отношению к редким металлам показывают перспективность их использования для решения актуальных технологических и экологических задач гидрометаллургии.

### Список литературы

1. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов // Рос. химич. журнал. 2017. Т. LXI, № 4. С. 54-65.
2. Troshkina I.D., Obruchnikova Y.A., Veselova O.A. (Zhukova O.A.), Pestov S.M. Kinetics of polymer carrier impregnation by trialkylamine // Periodico tche quimica. 2019. V. 16, N. 31. P. 729-737.
3. Трошкина И.Д., Веселова О.А. (Жукова О.А.), Вацура Ф.Я., Захарьян С.В., Серикбай А.У. Сорбция рения из серноокислых растворов импрегнатами, содержащими триалкиламин // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 2017. № 5. С. 42-49.
4. I.D. Troshkina, N.V. Balanovskyi, Ya.A. Obruchnikova, F.Ya. Vatsura, I.A. Vanin, O.A. Zhukova, K.A. Ratchina. Recovery of rhenium by amine-contained sorbents // Proceedings and selected lectures of the 10<sup>th</sup> International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6 – Moscow – Russia, Eds.: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granitsa, 2018. P. 356. DOI: 10.13140/RG.2.2.31744.07686.
5. Пьяе Пью Аунг, Трошкина И.Д., Веселова О.А. (Жукова О.А.), Давидович Ю.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Сорбция скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 1. С. 45-53.
6. Пьяе Пью Аунг, Веселова О.А. (Жукова О.А.), Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, № 8. С. 28-30.
7. Pestov S.M., Smirnova K.A., Obruchnikova Y.A., Troshkina I.D., Kovalenko A.E. Sorption of niobium from hydrochloric acid solutions by phosphine oxide impregnated resins // International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR). ISSN 0976-2612. Online ISSN 2278-599X. V. 8, N 4. 2017. P. 1067-1074. <http://www.bipublication.com>.

УДК 669.85

Трошкина И.Д., Вацура Ф.Я., Жукова О.А., Тарганов И.Е., Руденко А.А.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

**Трошкина Ирина Дмитриевна**, профессор, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: oban1@yandex.ru;

**Вацура Фёдор Ярославович**, аспирант, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: vatsura\_aye@mail.ru;

**Жукова Ольга Александровна**, инженер, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: olliemelancholy@gmail.com;

**Тарганов Игорь Евгеньевич**, ст. лаборант, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: targanov.igor@yandex.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Руденко Алексей Анатольевич**, главный специалист отдела геотехнологической оценки месторождений  
rudall2007@yandex.com

Федеральное бюджетное государственное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Москва, Россия  
119017, город Москва, Старомонетный переулок, дом 31

*Изучены гидроталлургические процессы извлечения скандия из нетрадиционного железорудного сырья.*

**Ключевые слова:** скандий, железорудное сырьё, агитационное выщелачивание, сорбция, экстракция

## RECOVERY OF SCANDIUM FROM NON-TRADITIONAL IRON ORE RAW MATERIALS

Trushkina I.D., Vatsura F.Ya., Zhukova O.A., Targanov I.E., Rudenko A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Federal State Unitary Enterprise All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources named after N.M. Fedorovsky, Moscow, Russia

*Hydrometallurgical processes recovery of scandium from non-traditional iron ore was studied.*

**Key words:** scandium, iron ore, agitation leaching, sorption, extraction

Скандий, один из самых рассеянных элементов, в промышленности его извлекают попутно при переработке руд цветных и редких металлов [1–4].

Скандий, в силу своей высокой теплостойкости, легкости, высокой прочности и химической стойкости является перспективным конструкционным материалом для авиа- и ракетостроения и спортивного инвентаря. Добавка скандия, например, в количестве 0,4 %, к сплавам алюминий-магний повышает временное сопротивление разрыву на 35 %, а предел текучести на 65–84 %. Наиболее емкими областями потребления скандия, кроме легких сплавов, являются производство твердооксидных топливных элементов и мощных металлогалогенных ламп, лазерная техника, специальная керамика. Промышленное использование скандия ограничивается его высокой ценой, обусловленной низким содержанием в сырье и сложной технологией получения.

Основными источниками скандия являются хвосты обогащения ильменитовых концентратов; титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд, а также монацитовых, циркониевых, урановых, вольфрам-молибденовых руд. Известен скандий-редкоземельно-ниобиевый тип руд в корах выветривания карбонатитов

(Томторское месторождение, Россия). Высокими концентрациями скандия характеризуется «красный шлам», образующийся в процессе промышленной обработки боксита, а также латеритные коры выветривания основных и ультраосновных пород (Лейк Иннес, Нинган в шт. Новый Южный Уэльс, Австралия) [5].

Для попутного извлечения скандия из растворов, образующихся при гидроталлургической переработке этих сырьевых источников с содержанием 1–200 г/т, используются, как правило, сорбционные и экстракционные методы [1–4].

Выщелачивание – одна из важнейших операций для получения продуктивных растворов при переработке минерального сырья. Поскольку скандий – один из рассеянных элементов, важной задачей является его количественное извлечение из минералов концентратов, в которых он изоморфно замещает Al, Fe, Y и другие атомы и их ионы в узлах кристаллической решетки минералов без нарушения ее структуры.

Цель работы – оценка возможности извлечения скандия из нетрадиционного железорудного сырья гидроталлургическим методом.

Элементный состав представительной пробы железорудного сырья приведен на рис. 1.

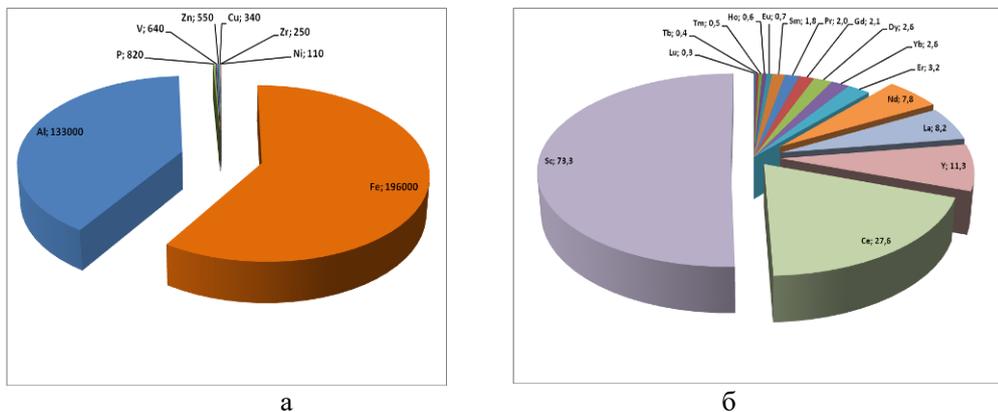


Рис. 1. Элементный состав пробы железорудного сырья

Содержание скандия в пробе составляло 73,3 г/т. Фракционный состав представительной пробы, определенный в работе, отражен в табл. 1.

Таблица. Фракционный состав минерального сырья

Фракция, мм	Масса фракции, г	Доля фракции, %
-0,1	56,05	11,21
-0,1 ÷ -0,25	73,18	14,64
+0,25 ÷ -0,5	57,06	11,41
+0,5 ÷ -1,0	41,65	8,33
+1 ÷ -2,0	103,18	20,64
+2 ÷ 5,0	124,67	24,93
+5,0	44,21	8,84
Сумма	500	100

Как видно из таблицы, в пробе преобладают фракции +2 ÷ 5,0 и +1 ÷ -2,0 с долей 24,93 и 20,64 %. Доля фракции находится в интервале 8,33–24,94%. Поскольку она сравнительно незначительно

изменяется, для проведения выщелачивания исходную пробу не фракционировали.

Идентификацию и распределение скандия в материале пробы проводили с использованием рентгеноспектрального микроанализатора (с электронным зондом) Jeol JXA-8100 (Япония, Jeol Ltd.), оснащенного 3-мя кристалл-дифракционными и энергодисперсионным (Link Pentafet, Oxford Inst., Великобритания) спектрометрами (ФГБУ «ВИМС»).

Идентификация минералов по результатам спектрографии показала, что скандий не приурочен к титансодержащим минералам (например, ильмениту), он тяготеет к гидроксидам железа, каолиниту, бариту и глинистому цементу.

Растровые снимки, полученные на микрозонде, дают картину распределения скандия в материале коры выветривания в виде равномерно рассеянных частиц размером менее 1 мкм (рис. 2).

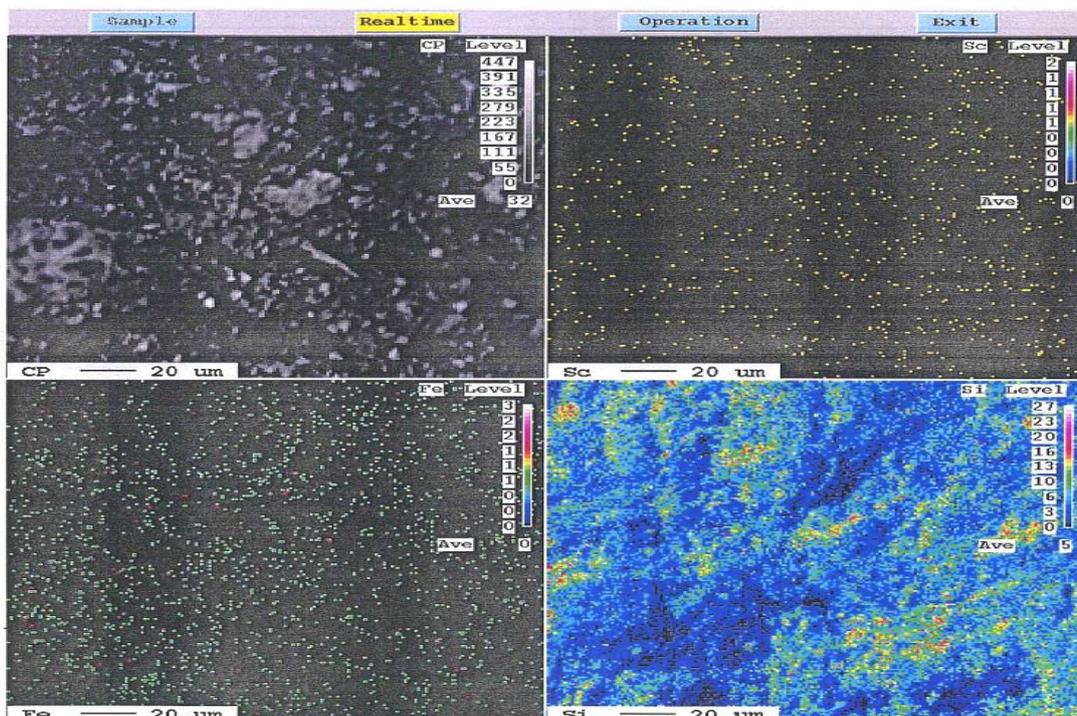


Рис. 2. Матрица материала коры выветривания и распределение скандия

В работе изучали:

- агитационное выщелачивание скандия из материала пробы в естественном и измельченном состояниях, влияние времени контакта, температуры пульпы и концентрации выщелачивающих реагентов на извлечение скандия в раствор;
- выщелачивание в условиях RIP;
- методы интенсификации выщелачивания:
  - выщелачивание с кислотным замесом при варьировании концентрации кислоты при определенном соотношении фаз и температуре;
  - ультразвуковое воздействие на процесс;
- промывку кека растворами различного состава с оптимизацией по количеству ступеней [6];
- сорбцию скандия из растворов выщелачивания сорбентами различного типа и состава с использованием 20 образцов;
- равновесные и кинетические характеристики сорбентов с построением изотерм сорбции и определением времени полусорбции;
- сорбцию скандия из растворов выщелачивания при корректировке исходного состава;
- десорбцию скандия с выбранных сорбентов элюентами различного состава;
- экстракцию скандия из растворов выщелачивания с помощью экстрагентов различного типа при варьировании состава экстрагента, разбавителя, соотношения фаз;
- равновесные характеристики экстрагентов с построением изотерм экстракции и расчетом оптимального количества ступеней контакта;
- реэкстракцию скандия с варьированием состава раствора, его температуры, соотношения фаз.
- осаждения скандия из элюатов или растворов после реэкстракции с использованием различных реагентов;
- концентрирование скандия с целью получения скандиевого черного концентрата;
- определение примесного состава черного концентрата.

К основным полученным результатам можно отнести следующие:

1. Определены режимы количественного выщелачивания скандия из неизмельченной пробы с получением раствора с концентрацией 19,4 мг/л.
2. Максимальная степень экстракции скандия из растворов элюатов составила 91 %.
3. Проведение экспериментов в условиях RIP показало, что степень сорбции скандия достигает 78,4 %.
4. Получен черновой концентрат скандия с содержанием 9,9 % (по оксиду скандия).

На основании полученных результатов по выщелачиванию, сорбционно-экстракционному и осадительному переделам предложены принципиальные технологические схемы получения черного концентрата скандия из нетрадиционного железорудного сырья.

Разработаны основные направления оптимизации условий сорбции/экстракции с целью снижения расхода кислоты, концентрирования первичного элюата, осаждения и очистки первичного концентрата скандия.

#### Список литературы

1. Яценко С.П., Пасечник Л.А. Скандий: наука и технология. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2016. 364 с.
2. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М: Металлургия, 1987. 184 с.
3. Фаворская Л.В. Химическая технология скандия. Алма-Ата: ОНТИ КазИМСа, 1969. 143 с.
4. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.
5. Chasse M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Calas G. Scandium speciation in a world-class lateritic deposit // *Geochem. Persp. Let.* 2017. V. 3. P. 105-114. doi: 10.7185/105 geochemlet.1711.
6. Тарганов И.Е. Промывка кека сернокислотного выщелачивания скандия из железорудного сырья // XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов». Сборник трудов. Москва : ИМЕТ РАН. 2018. С. 453.

УДК 66.081: 546.633

Трошкина И.Д., Вей Мое Аунг, Пьяе Пьо Аунг, Буракова И.В., Жукова О.А.

## СОРБЦИЯ СКАНДИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

**Трошкина Ирина Дмитриевна**, профессор, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: tid@rctu.ru;

**Вей Мое Аунг**, аспирант, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: june.moehtet.mh@gmail.com;

**Пьяе Пьо Аунг**, аспирант, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: mice3982@gmail.com;

**Жукова Ольга Александровна**, инженер, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе  
e-mail: olliemelancholy@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Буракова Ирина Владимировна**, доцент, кафедра техники и технологии производства нанопродуктов  
e-mail: tstu@admin.tstu.ru

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия  
392000, г.Тамбов, ул.Советская, д. 106

*Изучена сорбция скандия из серноокислых и азотноокислых растворов модифицированными углеродными материалами: активированным углем с углеродными нанотрубками; композитным материалом на основе углеродных нанотрубок и полианилина; активированным углем, содержащим экстрагент (фосфин оксид разнорадикальный).*

**Ключевые слова:** скандий, сорбция, модифицированный активированный уголь, нанокompозит, полианилин, углеродные нанотрубки, изотерма, кинетика.

## SORPTION OF SCANDIUM FROM ACID SOLUTIONS BY MODIFIED CARBON MATERIALS

Troshkina I.D., Wai Moe Aung, Pyae Phyo Aung, Zhukova O.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Burakova I. V.

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

*Sorption of scandium from sulphuric acid and nitric acid solutions by modified carbon materials(activated carbon with carbon nanotubes, nanocomposite material based on carbon nanotubes and polyaniline, activated carbon containing extractant (phosphine oxide) was studied.*

**Key words:** scandium, sorption, modified activated carbon, nanocomposite, polyaniline, carbon nanotubes, isotherm, kinetics.

Скандий, один из самых рассеянных элементов периодической системы Менделеева, используется для получения легких сплавов на основе алюминия, применяемых для изготовления деталей в самолетостроении и производстве спортивного инвентаря, твердоокисных топливных элементов и мощных металлгалогенных ламп, в лазерной технике, специальной керамике. Промышленное использование скандия ограничивается его высокой ценой и сложной технологией попутного получения при гидрометаллургической переработке бокситов, урановых руд, ильменитов, вольфрамитов, касситеритов, циркона. Перспективным сырьевым источником скандия являются сбросные или оборотные растворы ряда производств (основного сульфата циркония, гептаоксида триурана, пигментного диоксида титана), которые отличает малые концентрации скандия (10 до 40 мг/дм<sup>3</sup>). Извлечение ценных компонентов из растворов с содержанием от нескольких до нескольких десятков миллиграммов в литре в присутствии высокого

содержания солей железа, алюминия, щелочных и щелочноземельных элементов целесообразно с использованием сорбционных методов, не требующих предварительного концентрирования исходных растворов.

Для извлечения скандия используются, как правило, сорбционные и экстракционные методы. При применении экстрагентов и материалов, их содержащих, – импрегнатов или ТВЭКсов, – наблюдаются потери экстрагентов за счет растворимости, что увеличивает стоимость извлечения скандия из его разбавленных растворов.

Использование в сорбционных процессах извлечения скандия, присутствующего в растворах в виде катиона и в составе анионных комплексов, как традиционных смол, так и селективных комплексообразующих, в основном, дорогостоящих аминокислородсодержащих ионитов, отличает длительное время установления равновесия – от 4–6 ч.

Альтернативными сорбционными материалами, имеющими зачастую лучшие по сравнению с гранулированными синтетическими органическими смолами кинетические характеристики, могут быть активированные угли (АУ) и углеродные нанотрубки (УНТ), которые можно отнести к сорбентам полифункционального типа. Углеродсодержащие материалы, такие как УНТ, характеризуются рекордно высокой удельной поверхностью, хорошо развитой пористой структурой. Модифицирование поверхности АУ и УНТ, направленное на повышение их специфичности, способствует повышению эффективности извлечения металлов.

Цель работы – исследование сорбционных характеристик модифицированных углеродных материалов: активированного угля с углеродными нанотрубками и композитного материала на основе углеродных нанотрубок и полианилина при извлечении скандия из серноокислых растворов, а также активированного угля, содержащего экстрагент фосфиноксид разнорадикальный (ФОР) – из азотнокислых растворов.

#### Характеристика используемых материалов

В качестве исходного угля для получения композитного материала, модифицированного углеродными нанотрубками, использовали АУ, полученный из кокосового сырья, торговой марки NWC (AQUACARB 207C, Chemviron Carbon, UK), который имеет следующие характеристики: удельная поверхность – 1150...1350 м<sup>2</sup>/г, адсорбционная емкость по метиленовому синему – 230...270 мг/г и насыпная плотность – 0,47...0,51

г/см<sup>3</sup>. Получение углеродных нанотрубок и композитного материала проводили в Тамбовском государственном технологическом университете (ТГТУ).

Нанокompозиты типа полианилин (ПАНИ)/УНТ), используемые в работе, получали путем окислительной полимеризации анилина на поверхности углеродных нанотрубок (изготовитель ТГТУ). Содержание ПАНИ в этих нанокompозитах может меняться от 10 до 90 % масс. Углеродные наночастицы выступают в качестве текстурообразующих компонентов, придавая материалу пористость и развитую поверхность.

Импрегнат, содержащий ФОР (РС-ФОР), на основе активированного угля РС, изготовленного термообработкой отходов рисовой шелухи получен методом пропитывания в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Используемый для импрегнирования экстрагент (ФОР) имеет следующие характеристики: молекулярная масса – 344, температура кипения – 145-240 °С (0,1 мм. рт.ст.), плотность при 20 °С – 0,860-0,890 г/см<sup>3</sup>, содержание основного вещества – 95 %.

Поверхность образцов импрегнатов была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Osiris (FEI, США). На рис. 1 представлена микрофотография поверхности активного угля РС, на рис. 2 – распределение элементов в образце угля РС (разрешение менее 1 нм). В импрегнате РС-ФОР экстрагент распределен достаточно равномерно (темные участки) (рис. 2а), локальное содержание фосфора по данным (рис. 2б) составило 11,6 %.

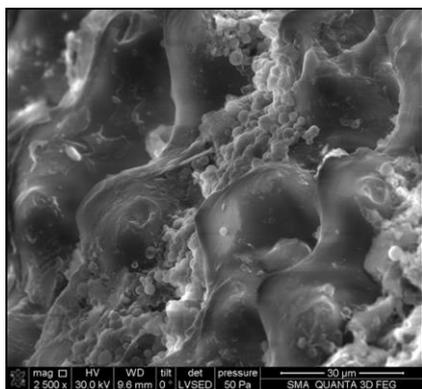


Рис. 1. Микрофотография импрегната РС-ФОР на основе угля РС

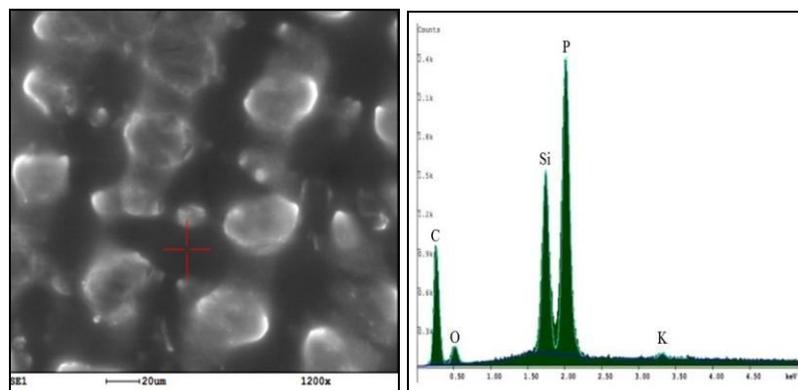


Рис. 2. Распределение элементов в образце импрегната РС-ФОР

Эксперименты по сорбции скандия модифицированными углеродными материалами проводили в статических условиях из растворов с концентрацией скандия 0,44 ммоль/дм<sup>3</sup> (20 мг/дм<sup>3</sup>) и предварительно выбранной в работе кислотностью, соответствующей рН 2 при использовании серноокислых и 1 моль/дм<sup>3</sup> – азотнокислых растворов. Соотношение фаз сорбент : раствор при сорбции составляло 1 : 200 (г : мл). После контакта фаз осуществляли их разделение и анализировали водную фазу на скандий с помощью

фотометрического метода. По разнице концентраций скандия в исходном и конечном растворах с учетом соотношения фаз рассчитывали величину емкости (СЕ, мг/г) скандия в композитном материале. Коэффициент распределения скандия  $K_d$ , мл/г рассчитывали как отношение равновесной величины емкости композитного материала по скандию (ммоль/г или ммоль/мл) к его равновесной концентрации в растворе (ммоль/дм<sup>3</sup>).

Кинетику адсорбции скандия нанокompозитом изучали методом ограниченного объема раствора на

установке с термостатируемыми ячейками при комнатной температуре. Отношение навески композита (г) к объему раствора (мл) составляло 1:200.

Изотермы сорбции скандия активированным углем с УНТ и нанокompозитом ПАНИ/УНТ линейны и описываются уравнением Генри с константами 667 и 555 мл/г, соответственно. Изотерма сорбции импрегнатом РС-ФОР имеет характерную выпуклую форму и описывается уравнением Ленгмюра с константой 7440 мл/моль. Максимальная емкость импрегната по скандию составила 0,269 ммоль/г.

Интегральные кинетические кривые сорбции скандия изученными углеродными материалами отличаются характерной выпуклостью, время установления равновесия составляет от 30 минут для нанокompозита ПАНИ/УНТ до 200 минут для импрегната РС-ФОР, уменьшаясь с повышением температуры.

Обработка кинетических данных по линеаризованным уравнениям моделей псевдопервого и псевдovторого порядка [2], а также модели Еловича позволила рассчитать константы скорости скандия (таблица).

**Таблица. Константы скорости сорбции скандия модифицированными углеродными материалами, рассчитанные с использованием кинетических моделей псевдопервого, псевдovторого порядка и модели Еловича**

Температура, К	Модель псевдопервого порядка		Модель псевдovторого порядка		Модель Еловича	
	$k_1$ , 1/мин	$R^2$	$k_2$ , $\Gamma \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$	$R^2$	$\nu$ , $\Gamma \cdot \text{ммоль}^{-1}$	$R^2$
<b>Композит активированный уголь-УНТ</b>						
293	0,00156	0,88	0,00101	0,14	-	-
<b>Нанокompозит ПАНИ/УНТ</b>						
293	0,0089	0,22	3,14	0,99	344	0,26
313	0,027	0,10	2,96	0,99	274	0,37
<b>Импрегнат РС-ФОР</b>						
293	0,00783	0,97	8,09	0,98	45,66	0,97
303	0,00576	0,82	8,51	0,99	40,16	0,97
313	0,01084	0,84	9,16	0,99	66,23	0,95

Соответствие опытных данных по сорбции скандия на исследованных углеродных материалах (кроме композита АУ-УНТ) кинетическому уравнению псевдovторого порядка (таблица) указывает на то, что взаимодействие между сорбтивом и функциональной группой сорбента подчиняется закону действующих масс для реакций второго порядка (скорость взаимодействия пропорциональна произведению концентраций двух реагирующих веществ), компоненты взаимодействуют друг с другом в соотношении 1:1.

При сорбции композитом АУ-УНТ наибольший коэффициент корреляции наблюдается при использовании уравнения псевдопервого порядка.

При извлечении же импрегнатом РС-ФОР для описания кинетических данных пригодны все уравнения.

Обработка кинетических данных по уравнениям диффузионной кинетики показала, что процесс сорбции скандия модифицированными углеродными материалами протекает в смешаннодиффузионной области, что подтверждают и рассчитанные по

уравнению подобному уравнению Аррениуса значения эффективной энергии активации сорбции (например, для импрегната РС-ФОР 16,8 кДж/моль в температурном интервале 293-313 К).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения в гидрометаллургических процессах переработки кислых растворов с низким содержанием скандия углеродных материалов, модификация которых направлена как на повышение удельной поверхности, так и усиления их функционализации и селективности.

#### Список литературы

1. Babkin A.V., Neskromnaya E.A., Burakova I.V. Implementation of carbon nanomodification for sorption materials // MATEC Web of Conferences 129, 06021 (2017) DOI: 10.1051/mateconf/201712906021.
2. Ho Y.-S., Ng J.C.Y., McKay G.M. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // Separation Purification Methods. 2000. Vol. 29, N. 2. P. 189-232.

УДК 669.793.061.34

Есимканова У.М., Матаев М.М., Алехина М.Б., Кумарбекова А.Т.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СКАНДИЯ ИЗ УРАНОВОЙ РУДЫ ФИЛЬТРАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

**Есимканова У.М.**, PhD докторант 2 курса факультета химии и химической технологий  
e-mail: umitka.89@mail.ru;

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан  
050040, г. Алматы, ул. аль-Фараби, д.71

**Матаев М.М.**, старший научный сотрудник, e-mail: mataev\_06@mail.ru;  
ТОО «Институт высоких технологий», г. Алматы, Республика Казахстан

**Алехина М.Б.**, профессор, кафедра "Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов",  
e-mail: mbalekhina@yandex.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

**Кумарбекова А.Т.**, старший научный сотрудник, e-mail: a.t.kumarbekova@iht.kz  
ТОО «Институт высоких технологий», г. Алматы, Республика Казахстан,

*Казахстанская минерально-сырьевая база обладает довольно широким спектром месторождений редких и редкоземельных металлов, в том числе, таких как рений, скандий, ванадий, селен и РЗМ, используемых в производстве высокотехнологичных материалов для авиакосмической и электронной промышленности. В работе проведены эксперименты по выщелачиванию урановой руды с использованием фильтрационного метода, который позволяет получить более полную информацию о процессе выщелачивания. В данном случае, при моделировании подземного скважинного выщелачивания выдерживается основной принцип технологии – фильтрация растворителя через слой урановой руды.*

**Ключевые слова:** скандий, РЗМ, фильтрационное выщелачивание

## STUDYING OF THE SCANDIUM LEACHING PROCESS FROM URANIUM ORE BY THE FILTRATION METHOD

Yessimkanova U.M.\*, Mataev M.M. \*\*, Alekhina M.B \*\*\* Kumarbekova A.T.\*\*

\*Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Chemistry and Chemical Technologies, Almaty, Republic of Kazakhstan.

\*\* LLP "Institute of High Technologies", Almaty, Republic of Kazakhstan.

\*\*\*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Kazakhstan's mineral resource base has a fairly wide range of rare and rare earth metal deposits, including such as rhenium, scandium, vanadium, and selenium and rare-earth metals used in the manufacture of high-tech materials for the aerospace and electronic industries. In this paper, experimented on leaching of uranium ore using the filtration method, which allows obtaining more complete information about the leaching process. In this case, when modeling the underground leaching, the basic principle of the technology is maintained - filtering the solvent through a layer of uranium ore.*

**Keywords:** scandium, REM, filtration leaching

Известно, что при подземном скважинном выщелачивании (ПСВ) урана попутно в продуктивный раствор извлекаются и другие полезные компоненты, в том числе рений, скандий и РЗМ, которые в настоящее время практически не извлекаются, а находятся в циркуляции по схеме: «продуктивный раствор - маточный раствор сорбции - выщелачивающий раствор - руда - продуктивный раствор» [1,2]. Поэтому, по количественному содержанию данных попутных полезных компонентов (ППК- мг/дм<sup>3</sup>) в продуктивном растворе, образующемся в условиях действующего сернокислотного режима ПСВ на урановых месторождениях, можно косвенно оценить уровень присутствия их в урановой руде.

Среднее содержание скандия в рудных залежах варьирует от 1,9 до 4,7 г/т. Содержание суммы редкоземельных элементов в среднем 106 г/т, в том числе иттрия 13 г/т. Данные элементы не образуют

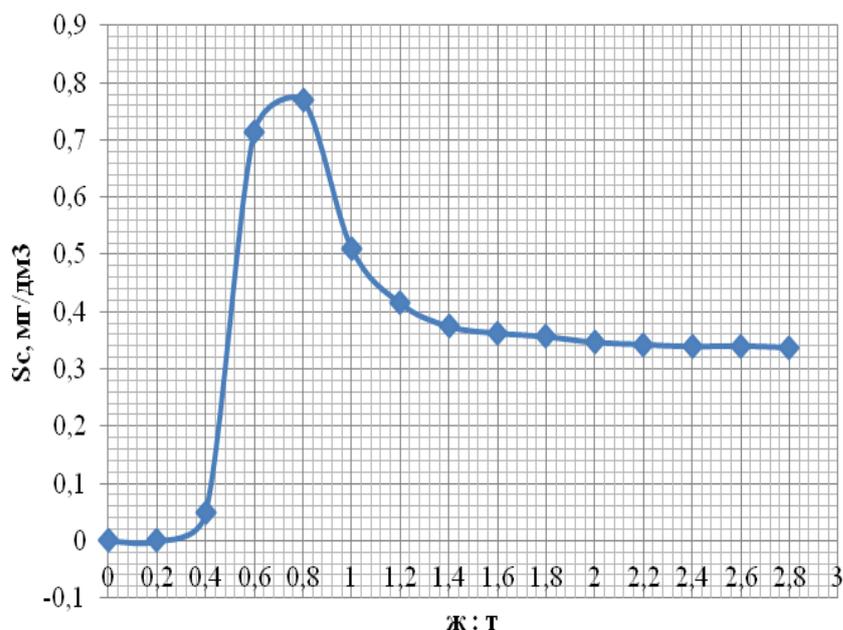
эпигенетических концентраций, и содержание их в урановых залежах соответствует геохимическому фону.

В данном случае, при моделировании ПСВ выдерживается основной принцип технологии – фильтрация растворителя через слой урановой руды.

Для проведения экспериментов по выщелачиванию в фильтрационном режиме (колонках) применялся метод фильтрации рабочего раствора с постоянной скоростью, которую поддерживали за счет задания постоянного расхода растворителя на входе в колонку.

Выщелачивание урановой руды в экспериментах осуществлялось в 2 стадии:

- 1) Водная обработка или водное выщелачивание;
- 2) Сернокислотное выщелачивание из маточных растворов сорбции урана (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 15 г/л).



**Рис. 1. Кривая сернокислотного фильтрационного выщелачивания скандия из урановой руды.**

Кривая на рис. 1 характеризует изменение концентрации скандия в растворе при модельном сернокислотном фильтрационном выщелачивании урановой руды.

По характеру кривой, представленной на рис. 1, видно, что активное выщелачивание скандия приходилось на диапазон ж:т от 0,2 до 1,2. Достижение наиболее высоких концентраций скандия в растворе 0,714 г/дм<sup>3</sup> Sc и 0,77 г/дм<sup>3</sup> Sc отмечалось при соотношении ж:т 0,6 – 0,8, соответственно, т.е. в процессе проведения первой половины фильтрационного сернокислотного выщелачивания урановой руды. После снижения ж:т до значения 1,2 процесс растворения скандия заметно замедлился и к моменту достижения значения ж:т = 2,0, которое является предельным значением параметра в режиме ПСВ урана на данном месторождении, он практически завершился. Увеличение ж:т от 2 до 2,8 не повлияло существенно на изменение концентрации скандия в растворе, что, как известно, говорит о прекращении процесса его растворения из урановой руды при данных условиях сернокислотной обработки.

Однопиковый, а не двухпиковый характер кривой на рис. 1 может свидетельствовать, по мнению автора [3], об отсутствии в данном образце

урановой руды эпигенетического скандия (легкорастворимого) и наличии сингенетического (трудно вскрываемого).

В ходе осуществления в фильтрационном режиме водного выщелачивания в диапазоне изменения ж:т 0,4-2,0 не было обнаружено содержания скандия в растворе. Эксперименты показали, что при водной обработке скандий в раствор не переходил, что говорит об отсутствии в урановой руде водорастворимых соединений скандия.

В таблице 1 представлены значения концентрации скандия в растворе и степени извлечения, полученные в ходе осуществления в фильтрационном режиме сернокислотного выщелачивания.

Как видно из результатов, при сернокислотной обработке скандий из урановой руды выщелачивается, но ограниченно. Суммарная степень извлечения скандия из урановой руды в данном месторождении составила – 24,43 %, что выше по значению данных диапазона степени извлечения 3 – 12 %, приведенных в источнике [3] для урановой руды, содержащей сингенетический скандий, но укладывается в диапазон 20 – 50 % для эпигенетического скандия.

**Таблица 1. Данные эксперимента по сернокислотному выщелачиванию урановой руды в фильтрационном режиме.**

Наименование	Ж:Т при сернокислотном выщелачивании														Суммарное извлечение, % -	
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8		
Концентрация Sc в растворе, мг/дм <sup>3</sup>	-	0,05	0,71	0,77	0,51	0,41	0,37	0,36	0,36	0,35	0,34	0,34	0,34	0,34		24,43
Степень извлечения Sc, %	0,0	0,23	3,32	3,57	2,37	1,93	1,74	1,68	1,66	1,61	1,59	1,58	1,58	1,57		

В данном процессе возможно использование в качестве выщелачивающего раствора маточного раствора сорбции урана, содержащего в своем составе компоненты – окислители. Например, железо (III), активизировало процесс выщелачивания урановой руды, что как следствие, отразилось и на вскрываемости скандия.

Как и все *d*-металлы, скандий проявляет ярко выраженную способность к изоморфизму [5] не только в отношении своих полных аналогов III группы (Y, La, REE, Th, U), но и к элементам соседней IV группы: Ti, Zr, Hf. Кроме того, по кристаллохимическим характеристикам скандий близок к Fe (размеры ионных радиусов у Sc<sup>3+</sup> — 0,083 нм, у Fe<sup>2+</sup> — 0,082 нм).

В виде изоморфной примеси скандий присутствует во многих породообразующих, рудных и акцессорных минералах, при этом возможны как гетеровалентные, так и изовалентные замещения. Гетеровалентные замещения происходят легче в тех минералах, где замещаемые элементы находятся в 6-координации (характерно для гранатов) и редко в четверной координации.

Такие особенности скандия обуславливают существование большого количества скандиеносных минералов, особенно это минералы Y и REE.

Скандий малоподвижный в большинстве геохимических обстановок, слабо мигрирует с

органическими комплексами, частично – в сильнокислой среде.

Эксперименты, проведенные в фильтрационном режиме (в колонке), позволили установить, что процесс выщелачивания скандия из урановой руды укладывается в диапазон  $\eta : \tau$  от 0 до 2,0, заложенного как параметр в технологический режим данного месторождения для выщелачивания урана. Степень извлечения скандия при этом составила – 24,4 %.

#### Список литературы

1. Петров Н.Н., Язиков В.Г., Аубакиров Х.Б., Плеханов В.Н., Вершков А.Ф., Лухтин В.Ф. Алматы: Гылым, 1995. 264 с.
2. Плеханов В.Н. Урановые месторождения в меловых отложениях в Чу-Сарысуйской депрессии Казахстана. // Известия Уральского государственного горного университета. 2012. Вып. 27-28. С.21-30
3. Лаверов Н.П. Подземное выщелачивание полиэлементных руд. М.: Изд-во Академии горных наук, 1998. 446 с.
4. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС. 2001. 512 с.
5. Беликова Г.И. К геохимии скандия и его полных структурных аналогов. Часть 1. // Геологический сборник. 2014. № 11. С 153 – 158.

УДК 544.77.023.523

Мурадова А.Г., Шарапаев А.И., Зайцева М.П., Кузнецова С.А., Юртов Е.В.

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА****Мурадова Айтан Галандар кызы**, к.х.н., доцент, кафедра наноматериалов и нанотехнологии  
e-mail: aytanmuradova@gmail.com;**Шарапаев Александр Игоревич**, ассистент, кафедра наноматериалов и нанотехнологии  
e-mail: a.sharapaev@gmail.com;**Зайцева Мария Павловна**, ведущий инженер, кафедра наноматериалов и нанотехнологии  
e-mail: londongirl65@mail.ru;**Кузнецова Светлана Александровна**, магистрант, кафедра наноматериалов и нанотехнологии  
e-mail: fleur96@list.ru;**Юртов Евгений Васильевич**, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологии  
e-mail: nanomaterial@mail.ru;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Представлены результаты работ в области разработки и применения наноструктурированных оксидов железа. Приведены сведения о способах получения наночастиц заданного размера и результатах их использования в составе магнитных жидкостей и лакокрасочных покрытий.*

**Ключевые слова:** оксиды железа, наночастицы, магнитные жидкости.

**NANOSTRUCTURED IRON OXIDES**

Muradova A.G., Sharapaev A.I., Zaytseva M.P., Kuznetsova S.A., Yurtov E.V.

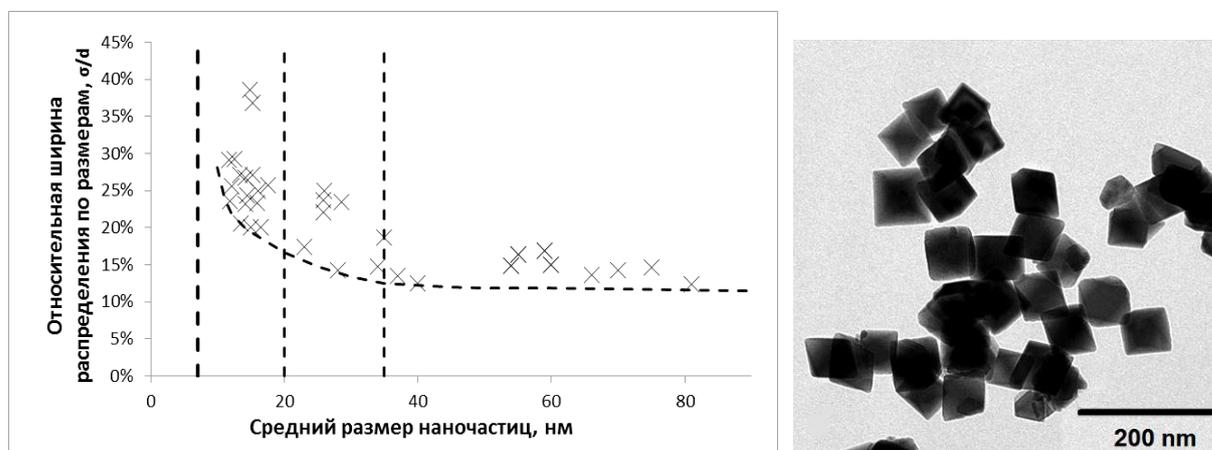
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The subject of this work is the development and application of nanostructured iron oxides. The methods of obtaining nanoparticles of a given size and the results of their use in the composition of magnetic fluids and paint coatings are shown.*

**Key words:** iron oxides, nanoparticles, ferrofluids.

На протяжении последних лет научным коллективом проводятся исследования свойств и реализуется возможность применения полученных наночастиц оксидов железа. Научной группой были освоены и отработаны большинство известных на настоящий момент жидкофазных химических методов получения наночастиц оксидов железа со средним размером в диапазоне от единиц до ста нанометров [1,2]. Для большинства средних размеров из указанного диапазона определены

условия, обеспечивающие узкое распределение по размерам. Основными используемыми методами являются метод соосаждения  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  – для получения наночастиц размером до 20 нм, и метод окислительной рекристаллизации гидроксида железа (II) с использованием ультразвука – для получения наночастиц со средним размером 20 – 40 нм и мягких окислителей (нитраты щелочных металлов) – для получения наночастиц размером более 40 нм (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость ширины распределения от среднего размера наночастиц оксидов железа и характерное ПЭМ-изображение наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Для полученных наночастиц оксидов железа были разработаны способы модифицирования поверхности наночастиц. Так были разработаны способы контролируемого создания оболочки диоксида кремния на наночастицах оксидов железа различного размера. Модифицирование магнитных наночастиц оксидов железа люминесцентными веществами позволило приблизиться к созданию средств для люминесцентной магнитной дефектоскопии, обладающих повышенной способностью к обнаружению малоразмерных дефектов в материалах.

Активно проводятся работы в области создания устойчивых дисперсий наночастиц оксидов железа. Так, были получены устойчивые к агрегации и седиментации дисперсии наночастиц оксидов железа (магнитные жидкости) с различными дисперсионными средами (минеральное масло, вакуумное масло, предельные углеводороды в цепочке от C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> и прочее). Впервые были получены устойчивые дисперсии наночастиц оксидов железа в ракетном горючем, которые могут быть использованы для улучшения режимов работы ракетных двигателей (рис. 2).

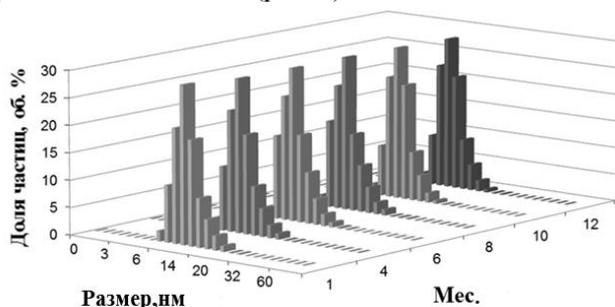


Рис. 2. Гистограммы распределения наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по размерам в ракетном горючем РГ-1 от времени выдержки

В рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" был выполнен грант, в рамках которого была разработана устойчивая магнитная жидкость.

Образцы магнитных жидкостей с различными дисперсионными средами были экспонированы на многочисленных Всероссийских и Международных выставках (Испания, Франция, Сербия, Словакия).

С 2010 года ведутся работы по получению нанокompозитных покрытий, содержащих наночастицы оксида железа, для ракетно-космической техники.

В рамках работы были разработаны новые типы покрытий, модифицированных наночастицами оксидов металлов заданного размера. Проведены исследования влияния морфологии наночастиц

оксидов металлов на адгезионные, оптические и электрофизические свойства покрытий. Установлено, что лакокрасочное покрытие, модифицированное наночастицами оксидов металлов, не уступает по оптическим и электрофизическим характеристикам зарубежным лакокрасочным ТРП [3,4]. Разработанные терморегулирующие покрытия прошли испытания в реальных космических условиях. Испытания проводились в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.577.21.0206 от 27 октября 2015 г. (Головной заказчик: Министерство образования и науки Российской Федерации). Тема проекта "Разработка терморегулирующих покрытий, содержащих неорганические наночастицы, с улучшенными эксплуатационными и адгезионными свойствами для космических аппаратов».

Перспективным направлением исследований в области наноструктурированных систем на основе оксидов железа является установление размерных и иных областей существования полиморфных модификаций оксида железа (III) и разработка методов, обеспечивающих получение заданных модификаций в чистом виде. Особый интерес представляет  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модификация, существующая только в наноразмерном состоянии и обладающая огромной коэрцитивной силой (более 20 кЭ). Основываясь на большом опыте получения наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с контролируемым размером начаты работы по получению  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путём термической обработки наночастиц магнетита заданного размера, заключенных в оболочке диоксида кремния.

### Список литературы

1. Muradova A.G. et al. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles obtained by ageing method // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier B.V., 2016. Vol. 509. P. 229–234.
2. Lukashova N.V. et al. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids // J. Alloys Compd. Elsevier, 2014. Vol. 586. P. S298–S300.
3. Strapolova V.N. et al. Effect of magnetite nanoparticles' modification on optical properties of solar absorber coatings // J. Spacecr. Rockets. 2018. Vol. 55, № 1.
4. Strapolova V.N. et al. A study of the effect of iron oxide nanoparticles on the optical and adhesive properties of thermal control coatings of the "solar reflector" and "true absorber" class // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. Vol. 50, № 5. P. 812–815.

УДК 544.77

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

## ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ

**Мурашова Наталья Михайловна**, к.х.н., доцент, кафедра наноматериалов и нанотехнологии

e-mail: namur\_home@mail.ru;

**Полякова Анастасия Сергеевна**, аспирант, кафедра наноматериалов и нанотехнологии

e-mail: anast.polya@gmail.com;

**Левчишин Станислав Юрьевич**, к.х.н., доцент, кафедра физической химии

e-mail: cnof@list.ru;

**Юртов Евгений Васильевич**, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, кафедра наноматериалов и нанотехнологии

e-mail: namur\_home@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*В работе рассматривается применение экстрагент-содержащих микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия для извлечения цветных металлов в процессе микроэмульсионного выщелачивания.*

**Ключевые слова:** микроэмульсия, экстрагент, микроэмульсионное выщелачивание.

## LEACHING OF NONFERROUS METALS WITH EXTRACTANT-CONTAINING MICROEMULSIONS

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

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The subject of this paper is the application of extractant-containing microemulsions of sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate and sodium dodecylsulfate in the microemulsion leaching process for the recovery of nonferrous metals.*

**Key words:** microemulsion, extractant, microemulsion leaching.

Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ, такие как мицеллярные системы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы, являются перспективными средами для химической технологии и медицины. В химической технологии они могут использоваться, например, для разработки новых и усовершенствования существующих процессов разделения веществ [1].

На кафедре нанотехнологии и наноматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева был предложен метод микроэмульсионного выщелачивания – метод извлечения веществ из твёрдого сырья путём его обработки экстрагент-содержащей микроэмульсией [2-4]. Главным достоинством микроэмульсионного выщелачивания является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в состав микроэмульсии уже на стадии обработки твердой фазы, то есть совмещение выщелачивания и жидкостной экстракции в одном процессе. Метод микроэмульсионного выщелачивания может применяться для извлечения цветных, редких и

редкоземельных металлов из первичного (руды и концентраты) и вторичного (шламы, золы, пыли) сырья. Принципиальная схема процесса представлена на рис. 1.

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом. Микроэмульсии прозрачны и оптически изотропны. Благодаря малому размеру капель микроэмульсии обладают большой удельной поверхностью. Извлекаемое вещество может распределяться не только в объём, но и на поверхность капель микроэмульсии, при этом возможно возрастание степени извлечения целевого компонента. Микроэмульсии для выщелачивания должны иметь широкую область существования, содержать в своём составе экстрагент в количестве, достаточном для обеспечения высоких скорости и степени извлечения целевых компонентов, сохранять свою стабильность при высоких температурах и при накоплении экстрагируемых металлов.



Рис. 1. Принципиальная схема микроэмульсионного выщелачивания

Для проведения микроэмульсионного выщелачивания были предложены микроэмульсии, образованные ди-(2-этилгексил)фосфатом натрия (Д2ЭГФNa) [3,5], а также додецилсульфатом натрия (ДСН). Для получения микроэмульсии ДСН в систему необходимо добавлять соПАВ, например, бутанол-1, в то время как Д2ЭГФNa образует микроэмульсии без использования соПАВ. В качестве экстрагента микроэмульсии могут содержать катионообменные экстрагенты – ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК), капроновую кислоту, либо смесь нейтрального экстрагента трибутилфосфат (ТБФ) и искусной кислоты [3,4]. Показано, что можно получить микроэмульсии Д2ЭГФNa и ДСН, обладающие широкой областью существования по воде при температурах 20-80°C, и содержащие достаточно большое количество экстрагентов. Микроэмульсии Д2ЭГФNa могут включать не менее 0,30 моль/л Д2ЭГФК и ТБФ, а микроэмульсии ДСН – не менее 2,00 моль/л капроновой кислоты; не менее 1.62 моль/л ТБФ; до 1,25 моль/л Д2ЭГФК. Размер капель изученных микроэмульсий Д2ЭГФNa составляет не более 10 нм, а микроэмульсий ДСН – от 5 до 15 нм.

На примере извлечения меди из оксида меди подтверждено, что именно наноструктурированные жидкие среды (экстрагент-содержащие микроэмульсии) обеспечивают выщелачивание металлов; извлечения меди в растворы экстрагентов в органическом растворителе не наблюдалось. Изучено выщелачивание кобальта, никеля и железа из окисленного кобальто-медного концентрата с помощью микроэмульсий Д2ЭГФNa с Д2ЭГФК и ТБФ+CH<sub>3</sub>COOH. Показано, что использование микроэмульсии с концентрацией Д2ЭГФК 0,174 моль/л дает возможность за 5 часов выщелачивания получить степень извлечения меди 72,1%. При этом степени извлечения Co и Ni были 6,0 и 5,9% соответственно, а железа – 0,5%.

Извлечение цветных металлов с помощью микроэмульсии додецилсульфата натрия изучено на модельных системах с оксидом меди (II) и оксидом цинка. Показано, что наиболее высокая степень извлечения меди (до 50%) из CuO через 5 ч выщелачивания достигается при использовании микроэмульсий ДСН, содержащих 2,00 моль/л капроновой кислоты, либо 0,25 моль/л ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты. Для извлечения цинка из ZnO наиболее эффективна микроэмульсия в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода, содержащая 0,25 моль/л Д2ЭГФК.

Полученные данные позволяют рассматривать экстрагент-содержащие микроэмульсии как новый класс функциональных наноматериалов для проведения процессов выщелачивания цветных металлов из рудного и вторичного техногенного сырья.

#### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией // Наноиндустрия. 2017. № 3 (73). С. 46-54.
2. Способ извлечения металлов из твердофазного сырья: пат. 2349652 РФ, № 2007114163/02; заявл. 17.04.07; опубл. 20.03.09, Бюл. № 8.
3. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология. 2010. Т.11, № 8. С. 479-483.
4. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy. 2018. V. 175. P. 278-284.
5. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // Journal of Surfactants and Detergents. 2014. V. 17, № 6. P. 1249-1258

УДК 544.77

Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В.

## САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ НАНОСТРУКТУРЫ ЛЕЦИТИНА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

**Мурашова Наталья Михайловна**, к.х.н., доцент кафедры Наноматериалов и нанотехнологии  
e-mail: namur\_home@mail.ru;

**Трофимова Екатерина Сергеевна**, аспирант кафедры Наноматериалов и нанотехнологии  
e-mail: kat15ka@mail.ru;

**Юртов Евгений Васильевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Наноматериалов и нанотехнологии  
e-mail: nanomaterial@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*В работе рассматриваются самоорганизующиеся наноструктуры лецитина – органогели из обратных цилиндрических мицелл, ламеллярные жидкие кристаллы и обратные микроэмульсии и их использование в качестве носителей для трансдермальной доставки лекарственных веществ.*

**Ключевые слова:** лецитин, органогели, жидкие кристаллы, микроэмульсии, наноматериалы для медицины.

## SELF-ASSEMBLED LECITHIN NANOSTRUCTURES FOR MEDICAL APPLICATION

Murashova N.M., Trofimova E.S., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The paper discusses self-organizing lecithin nanostructures — organogels from reverse cylindrical micelles, lamellar liquid crystals and reverse microemulsions and their use as carriers for transdermal drug delivery.*

**Keywords:** lecithin, organogels, liquid crystals, microemulsions, nanomaterials for medicine.

Наноматериалы для медицины на основе лецитина и других фосфолипидов обладают такими достоинствами, как биосовместимость, возможность солубилизации биологически активных веществ, способность ускорять транспорт через кожу. Это делает их привлекательными для широкого применения в медицине и косметике.

Хорошо известны такие фосфолипидные наноструктуры, как липосомы. Липосомные препараты находятся на стадии клинических испытаний и сертификации, отдельные препараты уже вышли на рынок. В качестве носителей для трансдермальной доставки лекарственных веществ могут выступать самоорганизующиеся наноструктуры фосфолипидов - лецитиновые органогели, жидкие кристаллы и микроэмульсии. В отличие от липосом, эти структуры образуются самопроизвольно при смешивании компонентов, это лиофильные коллоидные системы. Они могут сохраняться неограниченно долго при условии неизменности химического состава и температуры. Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ могут, аналогично липосомам, использоваться в качестве носителей для адресной доставки лекарственных веществ [1].

**Лецитиновые органогели.** В неполярных органических растворителях лецитин в присутствии следовых количеств воды образует органогели, структура которых построена из цилиндрических обратных мицелл (лецитиновые органогели). Солубилизация воды приводит к превращению

сферических мицелл лецитина, присутствующих в безводном растворе, в цилиндрические [2].

Высокая стоимость очищенного лецитина является основным недостатком, препятствующим широкому применению лецитиновых органогелей в медицине и косметике. Поэтому была поставлена задача получить лецитиновые органогели на основе доступных по цене фосфолипидных концентратов.

Было показано существование лецитинового органогеля при 20 °С в системе, содержащей следующие компоненты: смесь фосфолипидов сои с содержанием фосфатидилхолина 40 масс. % («SIGMA», США), углеводородное вазелиновое масло и воду в области концентраций фосфатидилхолина выше 1,2 масс. % в диапазоне значений  $W=[H_2O]/[лец]$  от 3,25 до 7,0. Была изучена зависимость вязкости системы фосфолипидный концентрат – вазелиновое масло – вода в зависимости от концентраций воды, лецитина и температуры. Предложены уравнения, позволяющие рассчитывать вязкость гелей при заданных концентрациях лецитина и температуре [3].

В сотрудничестве с лабораторией гемостаза Гематологического научного центра РАМН был разработан состав на основе лецитинового геля, предназначенный для предотвращения тромбозов и улучшения микроциркуляции крови. Наноструктуры лецитина играют в нем роль переносчика активных компонентов через кожу. В качестве действующих веществ использованы маслорастворимые вещества – омега-3 полиненасыщенные жирные кислоты иа-

токоферола ацетат. Испытания на животных показали, что разработанное средство снижает агрегацию тромбоцитов кролика, способствуя тем самым предотвращению тромбозов и улучшению микроциркуляции крови. На основе полученного патента в сотрудничестве с ООО «Нанолек» был разработан состав для косметического применения, исследованы его реологические свойства и структура. Была наработана и передана на сертификацию опытная партия средства для улучшения микроциркуляции крови в форме лецитинового органогеля.

**Жидкие кристаллы.** Для косметических и медицинских средств наружного применения могут быть использованы жидкие кристаллы на основе фосфолипидных концентратов, которые широко выпускаются в качестве пищевых добавок. Разработана методика получения ламеллярных жидких кристаллов в системах фосфолипидный концентрат - вазелиновое масло – вода для фосфолипидных концентратов с содержанием лецитина 22, 40 и 60 % (масс.), определена их область существования и изучены реологические свойства [4]. Основными технологическими операциями получения жидких кристаллов в системе фосфолипидный концентрат - вазелиновое масло - вода являются растворение фосфолипидный концентрата в масле и солубилизация воды.

Снижение концентрации лецитина в фосфолипидном концентрате от 60 до 22 % масс. расширяет область существования жидких кристаллов и приводит к образованию структуры с более высокой вязкостью. Солубилизационная емкость жидких кристаллов в изученной системе составляет от десятых долей до нескольких процентов масло- и водорастворимых биологически активных веществ. Чтобы избежать использования вазелинового масла, которое образует пленку на коже, был предложен состав жидкокристаллической композиции для медицины и косметики в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода.

#### **Микроэмульсии**

Благодаря присутствию водной и органической фаз, микроэмульсии являются «универсальными растворителями», способными одновременно включать гидрофильные и гидрофобные вещества. Микроэмульсии обладают большим, по сравнению с мицеллярными системами, внутренним объемом капель, что обеспечивает большую солубилизационную емкость таких систем. Микроэмульсии обладают меньшей на 2 -3 порядка величин вязкостью, чем жидкие кристаллы, что облегчает их нанесение на кожу. Однако, в системах лецитин – масло – вода, т.е. в отсутствие соПАВ,

лецитин не образует микроэмульсии. Обратные микроэмульсии лецитина с размером капель 5 – 8 нм можно получить при введении в систему лецитин – углеводородный растворитель – вода четвертого компонента, например олеиновой кислоты [5].

Исследование влияния олеиновой кислоты на систему лецитин – олеиновая кислота – додекан – вода позволяет выделить область существования микроэмульсий при соотношении [олеиновая кислота]/[лецитин] равном от 0,6 до 1,2 [5]. При установленном соотношении олеиновой кислоты и лецитина предложены микроэмульсии в системах, содержащих приемлемые для медицины органические растворители - вазелиновое масло и смесь жирных и эфирных растительных масел. Показано, что солубилизационная ёмкость микроэмульсий лецитина по отношению к биологически активным веществам сравнима с жидкими кристаллами в случае маслорастворимых веществ, однако существенно меньше при солубилизации водорастворимых лекарственных веществ. Методом диализа через целлюлозную мембрану была исследована кинетика высвобождения водорастворимого красителя из микроэмульсии и жидких кристаллов лецитина в физиологический раствор. В течение 8 часов наблюдается скорость высвобождения вещества из микроэмульсии примерно в 4 раза выше, чем из жидких кристаллов, что объясняется значительным различием в вязкости этих носителей.

#### **Список литературы**

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. 2019. Т. 12. № 1 (87). С. 24-38.
2. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, № 7-8. С. 5-14.
3. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Лецитиновые органогели в углеводородном масле // Коллоидный журнал. 2003. № 1. С. 124-128.
4. Мурашова Н.М., Юртов Е.В., Кузнецова Е.А. Получение и свойства жидких кристаллов в системе фосфолипиды — вазелиновое масло — вода // Химическая технология. 2013. № 8. С. 492-498.
5. Murashova N.M., Prokopova L.A., Trofimova E.S., Yurtov E.V. Effects of Oleic Acid and Phospholipids on the Formation of Lecithin Organogel and Microemulsion // Journal of Surfactants and Detergents. 2018. Vol. 21. Issue 5. P. 635-645.

УДК 546.45

Козлова Е.В., Шевердяев М.С., Горлевский В.В., Семенов А.А., Волков В.В.

**РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕРИЛЛИЯ****Козлова Елена Васильевна**, главный специалист

e-mail: evkozlova@bochvar.ru;

**Шевердяев Максим Сергеевич**, начальник отдела

e-mail: mssheverdyayev@bochvar.ru;

**Горлевский Владимир Васильевич**, главный специалист

e-mail: vvgorlevskiy@bochvar.ru;

**Семенов Александр Александрович**, главный эксперт

e-mail: alasemenov@bochvar.ru;

Акционерное общество «Высокотехнологичный научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», (АО «ВНИИНМ»), Москва, Россия

123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а

**Волков Владимир Владимирович**, ведущий научный сотрудник

e-mail: volkicras@mail.ru

Институт кристаллографии и фотоники РАН, 119333, Ленинский просп., 59

*Рассмотрены способ получения, структурные характеристики и МУРР композиционных материалов «пористый бериллий – наноалмазы», перспективных для применения в устройствах рентгеновской оптики.***Ключевые слова:** пористый бериллий, наноалмазы, композиционный материал, спекл-суппрессор**DESIGNING NANOSTRUCTURED COMPOSITES BASED ON BERYLLIUM**

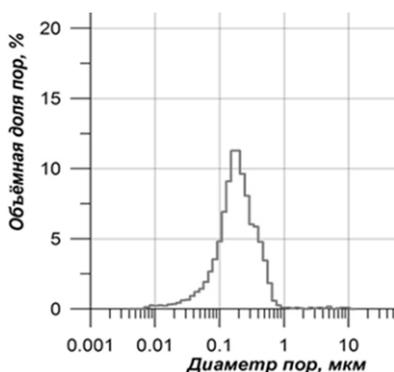
Kozlova E.V., Sheverdyayev M.S., Gorlevsky V.V., Semenov A.A., Volkov V.V.\*

Stock Company «Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials» (VNIINM), Russia, Moscow

\*Institute of Crystallography and Photonics RAN, Russia, Moscow

*The method of preparation, the structural characteristics and SAXS of composites “porous beryllium-nanodiamonds”, which are promising for use in X-ray optics devices, are considered.***Key words:** porous beryllium, nanodiamonds, composites, speckle suppressor

Разработанная в АО "ВНИИНМ" технология получения высокопористого бериллия с нанокристаллической структурой основана на процессе пиролиза метастабильного гидрида бериллия ( $\text{BeH}_2$ ). В результате проведения этого процесса образуется микроячеистая бериллиевая структура с размером пор от 100 нм до нескольких микрон, что подтверждается данными ртутной порометрии (рис. 1) и другими независимыми методами.



**Рис. 1** Размеры пор высокопористого бериллия по данным ртутной порометрии

Наноструктурированный пористый бериллий перспективен для применения в синхротронной технике в качестве рентгенооптического материала. При пропускании рентгеновского излучения через материал с такой неоднородной структурой происходит многократное рассеяние рентгеновских лучей, что дает возможность применять пористый бериллий в устройствах удаления спеклов (артефактов рентгеновских изображений, полученных "на просвет"). Использование подобных устройств в рентгеновских и синхротронных исследованиях позволяет выровнять фон формирующегося изображения и получить более полную информацию об исследуемых объектах. Принцип работы таких устройств, называемых спекл-суппрессорами [1], основан на уменьшении степени когерентности излучения, которое происходит в процессе малоуглового рассеяния излучения на структурных неоднородностях (порах, стенках пор, зернах) материала, применяемого в этих устройствах, что имеет аналогию с эффектом матового стекла в оптике видимого диапазона. Для создания устройства, эффективно устраняющего в пучке синхротронного излучения дефекты изображения, вызванные интерференцией, требуется

материал слабо поглощающий, но интенсивно рассеивающий излучение рентгеновского диапазона. Пористый бериллий для этой цели оказался весьма перспективным. При получении пористого бериллия для спекл-супрессоров необходимо стремиться к увеличению количества структурных неоднородностей в бериллиевой матрице. Достичь этого оказалось возможным путем создания композиционного материала на основе наноструктурированного бериллия с использованием в качестве наполнителя детонационных наноалмазов. Алмаз, так же как и бериллий, обладает малой склонностью к поглощению рентгеновского излучения. Процесс получения композиционного материала происходит при термообработке предварительно перемешанной и скомпактированной смеси порошка наноалмазов и гидрида бериллия. После термообработки композиционный материал формируется в виде микроячейной структуры, в которой вспененный бериллий выполняет роль пористого каркаса с распределенными в нем наноалмазными частицами.

В ходе работы были получены образцы композиционного материала «бериллий – наноалмазы» 4-х различных составов, с содержанием наполнителя (наноалмазного порошка) в количестве 5, 25, 45 и 55 % мас соответственно. Микроскопические исследования изломов образцов композиционного материала с содержанием наполнителя в количестве 55 % масс. представлены на рисунке 2.

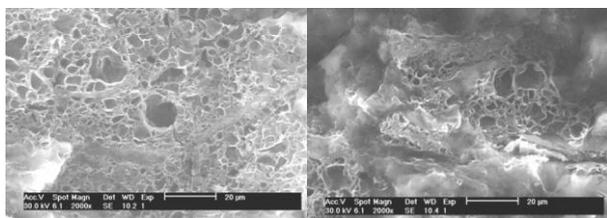


Рис. 2 СЭМ композиционного образца

Из данных СЭМ видно, что губчатая структура полученного композиционного материала схожа со структурой пористого бериллия и разнородна по размеру пор.

Для определения эффективности полученных композитов для применения в качестве материала спекл-супрессора они были исследованы методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Исследования полученных композиционных образцов показали, что с увеличением содержания наноалмазов в составе композиционного материала наблюдается рост интенсивности малоуглового

рентгеновского рассеяния, причем в области малых углов при  $s < 0,5 \text{ nm}^{-1}$  интенсивность рассеяния от образцов композиционного материала с содержанием наноалмазов 45-55 % масс. существенно выше, чем у пористой бериллиевой матрицы и алмазного порошка по отдельности.

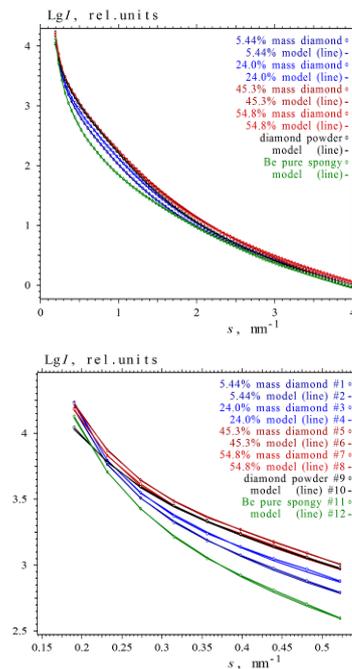


Рис. 3. Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния на образцах пористого бериллия с добавкой нанодисперсного алмаза, исходного порошка алмаза и пористого бериллия без добавок

По результатам исследований был сделан вывод о том, что композиционные материалы на основе пористой бериллиевой матрицы с использованием в качестве наполнителя детонационных наноалмазов показывают большую интенсивность МУРР, чем эти же материалы по отдельности, что свидетельствует о синергетическом эффекте матрицы и наполнителя в полученном композите.

Таким образом, разработанный композиционный материал состава «бериллий – наноалмазы» представляется перспективным для создания на его основе эффективных устройств подавления спеклов.

### Список литературы

1. Goikhman A., Lyatun I., Ershov P., Snigireva I., Wojda P., Gorlevsky V., Semenov A., Sheverdyayev M., Koletsky V., Snigirev A. Highly porous nanoberyllium for X-ray beam speckle suppression // J. Synchrotron Rad. 2015. № 22. P. 796-800.

УДК 54.027:544.478-03:544.72.02:546.59

Жаворонкова К.Н. Боева О.А.

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОДОРОДЕ И ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИЯ ПРОТИЯ НА ПЛЁНКАХ МЕТАЛЛОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ****Жаворонкова Ксения Николаевна**, профессор, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики  
e-mail: kseniazavoronkova@rambler.ru**Боева Ольга Анатольевна**, доцент, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики  
e-mail: olga\_boeba@mail.ruРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047, Москва, Минусская пл., д. 9*Исследовано 17 чистых редкоземельных металлов и их интерметаллидов с медью, а также несколько переходных металлов, приготовленных посредством напыления в высоком вакууме, в качестве катализаторов в отношении реакций изотопного обмена в молекулярном водороде и орто- пара конверсии протия.***Ключевые слова:** Водород, изотопный обмен, орто пара конверсия, редкоземельные металлы.**LOW TEMPERATURE ISOTOPE EXCHANGE IN MOLEKULAR HYDROGEN AND ORTO-PARA COVERSION OF PROTIUM ON THE FLMS OF METALS END INTERMETALLIDES**

K.N. Zhavoronkova, O.A. Boeva

D.Mendeleev Universty of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*17 pure rare earth metals and its intermetallids with Cu, and also some transition metals, prepared as films evaporated and condensed on glass in high vacuum have been investigated as catalysts to reactions of isotope exchange in molecular hydrogen and orto-para conversion of protium at low temperatures.***Key words:** Hydrogen, isotope exchange, ortho vapor conversion, rare earth metals

Группой Жаворонковой К.Н. (Боева О.А., Пешков А.В., Перевезенцева Н.Н. Сизова Н.Н. и дипломники кафедры технологии изотопов и водородной энергетики) впервые исследована удельная каталитическая активность ( $K_{уд}$ ) всех 17 чистых редкоземельных металлов (РЗМ), приготовленных в виде плёнок, напылённых в вакууме  $10^{-7}$  –  $10^{-8}$  Торр, в отношении модельной реакции  $H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$  в интервале температур 77 – 200 К. Исследована также реакция орто-пара конверсии протия при  $T=77$  К. В тех же условиях были исследованы плёнки некоторых переходных металлов: Hf, Zr, Pt, Ru, Rh, Ni. Кроме того, были исследованы интерметаллиды (ИМС)  $LnCu_n$ ,  $Du(Ag,Au)$ , Hf (Cu, Ag, Au),  $Ln(Al, In, Ga)$ .

Цель работы состояла в установлении взаимосвязи между удельной каталитической активностью и электронной структурой металлов, в первую очередь редкоземельных металлов (РЗМ), отличающихся постепенным заполнением 4-f электронов.

Исследования проводились в высоковакуумной стеклянной установке, где в пределах рабочего объема достигался вакуум вплоть до  $10^{-7}$  –  $10^{-8}$  Торр. Измерение скорости реакций проводили статическим методом при давлении 0,5 Торр без циркуляции газовой смеси. При этом давлении диффузионное торможение исключено, поэтому наблюдаются истинные кинетические зависимости.

Анализ состава реакционной смеси в ходе реакции осуществляли методом теплопроводности.

Кинетика реакций гомомолекулярного обмена, вне зависимости от механизма, описывается уравнением 1-го порядка по концентрации:

$$K_0 = [\ln(C_\infty - C_0 / C_\infty - C_\tau)] / \tau = \ln(1/(1-F)) / \tau, \text{ c}^{-1} \quad (1)$$

где  $C_0$ ,  $C_\tau$  и  $C_\infty$  - концентрации HD или  $p\text{-H}_2$  в начальный момент, в ходе реакции и в равновесии соответственно, F-степень превращения,  $\tau$  - время (сек).

Удельная каталитическая активность  $K_{уд}$  представляет собой  $K_0$ , отнесенную к единице «активной» поверхности пленки с учетом полного числа молекул водорода в реакционном объеме N:

$$K_{уд} = K_0 N / S_n \text{ [молекул/см}^2\text{c]}, \text{ («абсолютная скорость» реакции)} \quad (2).$$

Расчет «активной» поверхности проводили по формуле:

$$S_n = 2n_m N_A \sigma_m, \text{ см}^2, \quad (3)$$

где  $N_A$  - число Авогадро,  $\sigma_m$  - средняя площадь, занимаемая одним поверхностным атомом металла,  $n_m$  - количество молей водорода в монослое, на котором адсорбируется 1 атом водорода, коэффициент 2 - водород диссоциирован.

Зависимость  $K_{уд}$  от температуры рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$\ln K_{уд} = \ln B - E/RT. \quad (4)$$

Строя графики в координатах  $\lg K_{уд} - 1/T$ , рассчитывали значения энергии активации  $E$  и предэкспоненциального фактора  $B$ . Поскольку  $K_{уд}$  представляет собой абсолютную скорость реакции, то предэкспоненциальный фактор  $B$  включает в себя поверхностную концентрацию реагирующих частиц.

Исследование адсорбции водорода на плёнках РЗМ показало, что взаимодействие водорода с пленками РЗМ при 77 К представляет собой хемосорбцию такого же типа, как на любых других переходных металлах. Адсорбция происходит быстро, диссоциативно, в среднем на 90% необратимо, в форме  $H^{\delta}$ . Доля слабо связанного (удаляемого откачкой) при 77 К водорода составляет 5–15% в форме  $H_2^+$ . Изотерма имеет четко выраженное плато, образующееся при  $P \leq 3 \cdot 10^{-3}$  Торр. О формах хемосорбированного водорода судили по измерению изменения сопротивления ( $\Delta R$ ) и работы выхода ( $\Delta \phi$ ) пленок Тм и Ду - в процессе адсорбции  $H_2$ .

Впервые исследована кинетика орто-пара конверсии при 77 К на пленках всех редкоземельных и ряда переходных металлов. Установлено, что на тех РЗМ, у которых атомный магнитный момент обусловлен наличием неспаренных 4f-электронов, орто-пара конверсия идет по колебательному магнитному механизму в наполовину заполненном ван-дер-ваальсовом слое, адсорбированном поверх атомарно хемосорбционного водорода. Магнитное упорядочение редкоземельных металлов не оказывает влияния на скорость конверсии. Это говорит о наличии локального взаимодействия на поверхности. На тех РЗМ, у которых отсутствуют неспаренные 4f-электроны: Sc, Y, La, Yb, Lu, а также на Ni, Hf, Zr, Ru, Rh, конверсия протекает по «химическому» механизму, такому же, как изотопный обмен (механизм Eley). Сплавление РЗМ с Cu привело к резкому возрастанию скорости конверсии, протекающей по химическому механизму так, что он стал преобладающим для обмена на Sm и Ce. На высокомагнитных металлах скорость обмена по магнитному механизму возросла в 2,5 раза.

Впервые исследована кинетика изотопного обмена в молекулярном водороде в широком интервале низких температур (77÷170÷230 К) на пленках всех РЗМ, их интерметаллических соединений (ИМС) с медью, с некоторыми р-металлами группы IIIA (Al, Ga, In), циркония, гафния и его интерметаллидов с Cu, Ag, Au, а также на пленках некоторых платиноидов: Ru, Rh, Pt, Pd. Выявлены закономерности обмена и обнаружено единство характера зависимости удельной каталитической активности от температуры на поверхности всех этих металлов. Показано, что при низких температурах обмен на пленках РЗМ, их сплавов с медью, никелем и др. может протекать по 2-м конкурирующим механизмам, в обоих случаях с участием необратимо хемосорбированного атомарного водорода. Для примера на рис.1 представлены Аррениусовские зависимости  $\lg K_{уд}$  от

$1/T$  для плёнок Eu, Nd и Yb и их интерметаллидов с медью.

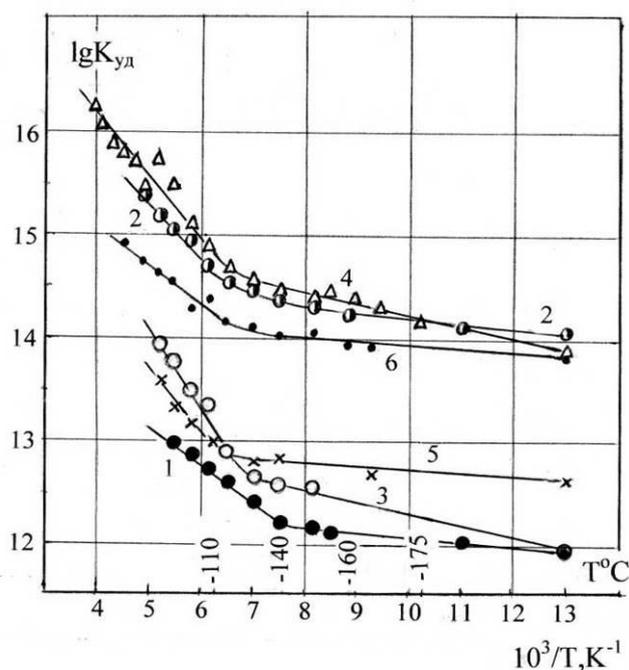


Рис. 1. Зависимость  $\lg K_{уд}$  от  $1/T$  пленок Eu(1), EuCu(2), Nd(3), NdCu(4), Yb(5) и YbCu(6).

Доказано, что в области 1 (77 К ÷  $T_{изл}$ ) обмен протекает по ударному механизму Eley с энергией активации  $E_1 = 0 \div 4$  кДж/моль, на малом числе центров, представляющих собой  $H_e$ -атомы с энергией связи, равной  $0,01 \Delta H_s$  (энергия сублимации), которые взаимодействуют с молекулой, налетающей из газовой фазы. Энергии активации  $E_1$  обмена по механизму Eley представляет собой энергию недокомпенсации в процессе разрыва и немедленного образования связи  $M-H_e$  при повороте трехатомного активированного комплекса:

$$E_1 = 0,01 \Delta H_s - E_k$$

В области 2 ( $\approx 140 \div 200$  К) обмен идет по механизму типа Ридила с участием обратимо хемосорбированной молекулы водорода, с энергией активации  $E_2 = 8 \div 18$  кДж/моль. На пленках таких металлов, как Hf, Ru, Rh, Pt в указанном интервале температур вплоть до комнатных обмен идет только по механизму Eley. По экспериментальным данным рассчитаны кинетические характеристики чистых РЗМ и переходных металлов.

Установлена линейная зависимость между  $\lg B_1$  и  $\Delta H_s$  описываемую уравнением:

$$\lg B_1 = 0,0072 \Delta H_s + 11,42. \quad (5)$$

Эта зависимость послужила инструментом для исследования поверхности сплавов РЗМ и Hf с благородными и простыми металлами

Разработан метод *in situ* определения состава поверхности и энергии связи между атомами на поверхности сплавов. С помощью этого метода доказано, что исследованные сплавы являются интерметаллическими соединениями. Установлены

их формулы. Определены энергии связи между атомами в ИМС,  $\Delta H_s$ , что представляет самостоятельный интерес ввиду отсутствия таких данных.

Выявлены некоторые электронные эффекты, сопровождающие образование ИМС РЗМ и Hf с благородными и простыми металлами, с помощью значений  $\delta$  – числа делокализованных d-электронов в расчете на атом, участвующих в металлической связи, рассчитанных для всех РЗМ, Hf и их ИМС:

При образовании ИМС в системе Ln – M (где M – Cu, Ag, Au, Al, In, Ga) происходит сдвиг электронной плотности от M к лантаноиду, и в тем большей степени, чем меньше атомов M окружает 1 атом Ln. При образовании ИМС в системе Hf – M, наоборот, сдвиг электронной плотности происходит от Hf в сторону M, в соответствии с различием электроотрицательностей партнеров, причем в тем большей степени, чем больше атомов M окружает атом Hf. Различие в характере электронных переходов объяснено наличием у РЗМ незаполненного 4f-уровня, предопределяющего его акцепторные свойства по отношению к электронам других металлов

Кинетика низкотемпературного изотопного H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> обмена является инструментом для определения состава, энергии связи атомов и направления электронных переходов (изменения электронной структуры) непосредственно поверхностного слоя сложных металлических систем – интерметаллидов переходных металлов с благородными и простыми металлами, что может оказаться полезным в металловедении

Найдена количественная характеристика влияния электронной структуры металлов и ИМС на их каталитические характеристики в отношении низкотемпературного H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-обмена – V<sub>1</sub> и E<sub>1</sub>. Такой характеристикой является  $\delta$  – число

делокализованных d-электронов в расчете на атом, участвующих в образовании металлической связи. Изменение V<sub>1</sub> в ряду РЗМ в отношении H<sub>2</sub> – D<sub>2</sub>-обмена в области 1 определяется закономерностями заполнения электронами 4f-уровня, которые, в свою очередь, сказываются на вероятности f $\leftrightarrow$ d-переходов и обуславливают число 5d-электронов, участвующих в металлической связи – $\delta$ . Исследование РЗМ, Hf и их ИМС позволило, меняя  $\delta$  от 0 до 1,8, установить корреляцию:  $\lg V_1 = 1,78\delta + 12,76$ . Одновременно на примере Eu и Yb показано, что для обмена по механизму Eley не обязательно участие делокализованных d-электронов, поскольку V<sub>1</sub> зависит от  $\Delta H_s$ , а связь в металле может образовываться и без участия d-электронов. Решающая роль принадлежит локализованным d-электронам, являющимся «катализаторами» диссоциативной необратимой адсорбции атомов водорода, участвующих в обмене как по механизму Eley, так и по механизму Ридила

Удельная каталитическая активность металлов в отношении обмена по механизму Eley определяется как коллективными свойствами металлов – влияние  $\Delta H_s$  на V<sub>1</sub> и E<sub>1</sub>, так и локальным взаимодействием молекулы водорода с локализованным d-электроном переходного металла.

Обсуждение кинетики обмена в области 2 в данной работе не предусмотрено.

Анализ всего массива результатов позволил разработать метод (инструмент) определения состава интерметаллидов на поверхности плёнок ИМС по кинетическим данным, энергии связи в ИМС ( $\Delta H_s$ ) и направление электронных переходов при их образовании, определить число d-электронов в расчёте на атом металла, участвующих в металлической связи ( $\delta$ ), и сделать выводы о влиянии этого фактора на каталитические свойства металлов

УДК 54.027:544.478-03:544.72.02:546.59

Боева О.А., Жаворонкова К.Н.

**РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА И ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ****Боева Ольга Анатольевна**, доцент, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: olga\_boeva@mail.ru;

**Жаворонкова Ксения Николаевна**, профессор, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: kseniazavoronkova@rambler.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Показано, что, используя реакцию изотопного обмена в молекулярном водороде, можно изучать размерные эффекты в каталитических свойствах наночастиц переходных металлов и металлов IB-группы, а с помощью реакции орто-пара конверсии протия можно судить о наличии у ряда наночастиц магнитного момента.*

**Ключевые слова:** наночастицы, изотопный обмен, орто-пара водород.

**DEUTERIUM-HYDROGEN EXCHANGE REACTION AND ORTHO-PARA OF PROTIUM CONVERSION AS A TOOL FOR INVESTIGATING THE PROPERTIES OF METAL NANOPARTICLES**

Boeva O.A., Zhavoronkova K.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*It is shown that using isotope Exchange reactions in molecular hydrogen, you can study the dimensional effects in catalytic properties of transition metal nanoparticles and metals IB-group, and with the help of reaction Ortho-para of Protium conversion it is possible to judge about the existence of a magnetic moment in a number of nanoparticles.*

**Key words:** nanoparticles, isotopic Exchange, Ortho-Para hydrogen.

С помощью двух реакций гомомолекулярного изотопного обмена водорода исследованы каталитические свойства наночастиц, нанесённых на различные носители ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Сибунит).

Исследованные металлы – Pt, Pd, Rh, Ru, Re, Fe, Ag, Au.

Наночастицы металлов получены различными способами:

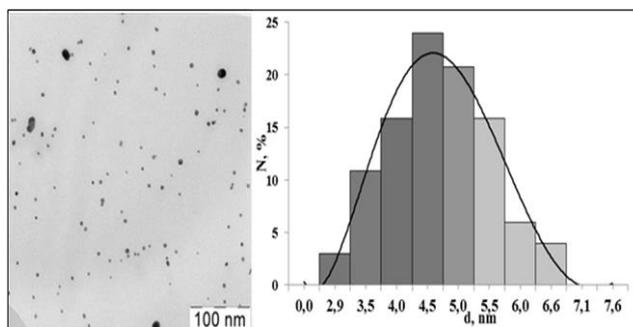
- в обратных мицеллах с использованием кверцетина в качестве восстановителя или радиационно-химическим методом ( $\gamma$ -излучение <sup>60</sup>Co),

- в растворах солей с использованием различных восстановителей - танина, цитрата или боргидрата,

- методом физического осаждения из газовой фазы (CVD)-магнетронного напыления в атмосфере инертного газа и катодного напыления в условиях аномального тлеющего разряда.

Появление и рост наночастиц в растворах определялся спектрофотометрически.

Размеры наночастиц металлов в обратных мицеллах и нанесённых на оксид алюминия определены с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ) на приборе EnviroScore 5.30 и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборах Carl Zeiss LEO912 AB OMEGA и JEOL JEM-2100. Один из образцов представлен на рис. 1.



**Рис. 1.** Микрофотография ПЭМ НЧ золота и гистограмма дифференциального распределения частиц по размерам

Количество активных частиц металла на поверхности каталитической системы определено по низкотемпературной адсорбции водорода. Все частицы, в том числе серебро и золото, адсорбируют водород при 77 К. На изотермах адсорбции наблюдается плато, которое приминается за монослой хемосорбированного водорода, по значению которого рассчитывается активная поверхность образцов.

Реакция изотопного обмена в молекулярном водороде изучена в широком интервале температур от 77 К до 450 К. На зависимостях удельной каталитической активности от температуры в координатах уравнения Аррениуса практически на всех изученных металлах наблюдаются две области: низкотемпературная (от 77 К до 300 К) с

практически нулевой энергией активации реакции и высокотемпературная (от 300 К до 450 К) - с энергией активации от 10 до 30 кДж/моль. Данное явление объясняется различными механизмами изотопного обмена, связанными с разными формами адсорбированного на поверхности водорода.

В отличие от массивного золота, которое не проявляет каталитической активности в реакции дейтеро-водородного обмена температурах ниже 273 К, наночастицы золота проявили каталитическую активность во всём исследуемом диапазоне температур, вплоть до сверхнизких температур – 77 К. Однако активность наночастиц сильно зависит от размера частиц. Показано, что наиболее активными являются мелкие частицы размером 1-3 нм. С увеличением размера частиц от 0,7 нм до 40 нм удельная каталитическая активность в реакции дейтеро-водородного обмена при  $T = 77$  К снижается более, чем на 2,5 порядка (рис. 2) и измерить её становится достаточно проблематично.

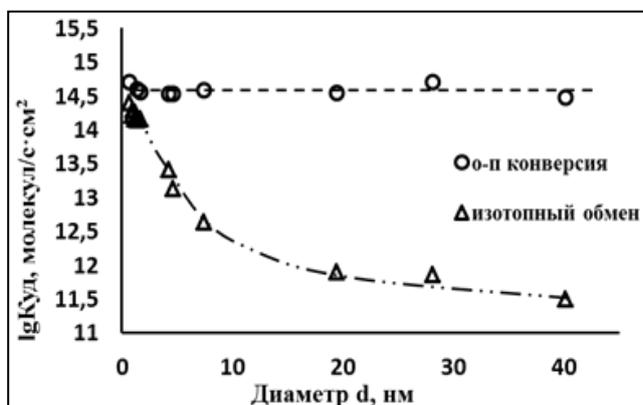


Рис. 2. Размерные зависимости удельной каталитической активности НЧ золота в реакциях дейтеро-водородного обмена и орто-пара конверсии противя при температуре 77 К

В отличие от изотопного обмена водорода, реакция орто-пара конверсии противя протекает на наночастицах золота с высокой скоростью и составляет в среднем  $(3,4 \div 3,6) \cdot 10^{14}$  молекул/см<sup>2</sup>·с. Установлено, что удельная каталитическая активность наночастиц золота не зависит от размера частиц в достаточно широком диапазоне от 1 нм до 40 нм (рис. 2), т.е. размерного эффекта в каталитических свойствах наночастиц Au в реакции конверсии не наблюдается.

Объяснить полученный результат можно, исходя из предположения различных механизмов протекания реакций изотопного обмена и конверсии водорода. Как известно, орто-пара конверсия водорода может протекать по двум различным механизмам: по химическому, как и дейтеро-водородный обмен, так и по физическому или магнитному механизму. Если соотношение значений активностей  $K_{уд}$  двух реакций превышает 10-100 раз, то механизмы реакций разные. Следовательно, конверсия противя осуществляется по магнитному механизму: молекулы противя налетают из газовой фазы или физически адсорбируются на поверхности

наночастиц золота и под действием магнитного поля спины ядер атомов противя в молекуле переворачиваются в соответствие с константой реакции при исследуемой температуре. Данное предположение было подтверждено исследованиями по выявлению влияния внешнего магнитного поля на скорость конверсии наночастиц серебра и золота. Магнитное поле создавалось неодимовыми магнитами, в центр которых погружался реактор с исследуемыми образцами катализаторов. Показано, что поле величиной 0,5 тесла увеличивает скорость протекания конверсии в несколько раз. Отсюда следует важный вывод: наночастицы золота и серебра приобретают новое физическое свойство, т.е. имеют магнитный момент, в отличие от массивного диамагнитного металла.

Для выявления размерного эффекта в каталитических свойствах наночастиц других металлов в реакции дейтеро-водородного обмена были исследованы частицы различных размеров от 1 нм до 4-7 нм переходных металлов. Часть результатов представлена на рис. 3 в виде зависимости логарифма удельной каталитической активности наночастиц металлов от размера частиц. Активность измерена в реакции изотопного обмена водорода при температуре 77 К.

Оба металла IB группы (Au, Ag) периодической системы элементов показывают схожую тенденцию: с уменьшением размера частиц каталитическая активность возрастает, однако природа металла влияет на характер зависимости. Иначе ведут себя переходные металлы из 8-й группы (например, палладий, родий, рутений, платина). При их активации за счёт размерного эффекта происходит увеличение каталитической активности с ростом размера частиц в рассматриваемом диапазоне 1-10 нм. Синтезировать более крупные наночастицы переходных металлов не удалось, поэтому судить о том, проходит ли кривая зависимости активности от размера через максимум или стабилизируется на каком-то размере, не возможно. Из графика 3 видно, что природа металла определяет наклон кривых и форму зависимости.

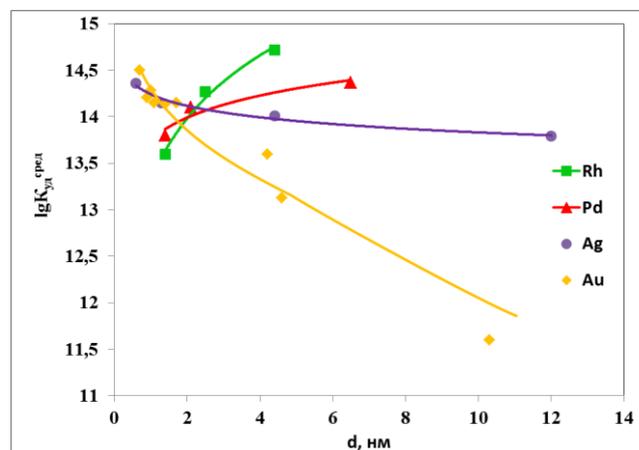


Рис. 3. Размерная зависимость удельной каталитической активности для НЧ родия, палладия, серебра и золота

**Выводы:**

1. Наночастицы переходных металлов, так же как и массивные металлы, обладают высокими значениями удельной каталитической активности в реакции изотопного обмена в молекулярном водороде. Для наночастиц палладия наблюдается увеличение удельной каталитической активности при переходе от массивного к нанодисперсному металлу.

2. С увеличением размера наночастиц переходных металлов (платина, палладий, родий, рутений, рений) наблюдается возрастание активности наночастиц. Для наночастиц металлов IB группы (серебро, золото) с увеличением размера частицы каталитическая активность падает в реакции дейтеро-водородного обмена.

3. Для наночастиц серебра и золота обнаружены магнитные свойства, которые проявляются при протекании реакции орто-пара конверсии протия. Для наночастиц золота обнаружена независимость каталитической активности в отношении реакции конверсии водорода от размера нанесённых на оксид алюминия частиц металла.

**Список литературы**

1. Boeva O.A., Odintsov A.A., Solovov R.D., Abkhalimov E.V., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. Low-temperature ortho-para hydrogen conversion catalyzed by gold nanoparticles: Particle size does not

affect the rate // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 22897-22902.

2. Boeva O. A., Ershov B. G., Zhavoronkova K. N., Odintsov A. A., Solovov R. D., Abkhalimov E. V., Evdokimenko N. D. Catalytic properties of gold nanoparticles in H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange and ortho-para hydrogen conversion // Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 463. Part 2. P. 165-167.

3. Boeva O.A., Odintsov A.A., Zhavoronkova K.N. Activation of gold due to the size effect for the isotopic reactions in molecular hydrogen // Journal of Physics: Conf. Series . 2018. V. 1099. № 012027. P. 1–8.

4. Боева О.А., Одинцов А.А., Жаворонкова К.Н. Получение и исследование каталитических свойств наноструктурированных плёнок золота // ПОВЕРХНОСТЬ. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. Вып. 4. С. 80-85.

5. Boeva O.A., Zhavoronkova K.N., Odintsov A.A., Abkhalimov E.V., Solovov R.D., Ershov B.G. ORTHO-PARA HYDROGEN CONVERSION CATALYZED BY GOLD NANOPARTICLES // NANOCON 2017 - Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials - Research & Application. 2018. V. 2017. P. 308-314.

6. Антонов А.Ю., Боева О.А., Сергеев М.О. Способ получения катализатора для изотопного обмена протий-дейтерия. Патент РФ №2477175. Бюл. 7. 2013.

УДК 543.053

Мосеева В.С., Букин А.Н., Пак Ю.С., Марунич С.А., Викулов Д.Д.

## ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ПРОБООТБОРА СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ТРИТИЯ ИЗ ВОЗДУХА РАБОЧИХ ПОМЕЩЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФАЗОВОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДЫ

**Мосеева Валерия Сергеевна**, вед. инж, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: blacklee@mail.ru;

**Букин Алексей Николаевич**, с.н.с, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: aleks.bukin88@gmail.com;

**Пак Юрий Самдорович**, в.н.с, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: samdor@mail.ru;

**Марунич Сергей Андреевич**, с.н.с, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: marun@i.ua;

**Викулов Дмитрий Дмитриевич**, инж. 1 кат., кафедра технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: dmitro959595@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*В настоящей работе представлены результаты испытаний автоматического пробоотборника трития МТ-1. Показано, что он обладает существенными преимуществами перед серийно выпускаемыми приборами с использованием барботеров. Разработана методика пробоотбора тритий содержащих паров воды из воздуха рабочих помещений.*

**Ключевые слова:** метод отбора проб, пары тритированной воды, фазовый изотопный обмен, пробоотборник трития.

## OPTIMIZATION OF SAMPLING METHOD OF TRITIUM TRACES FROM THE AIR OF WORKING PREMISES BASED ON PHASE ISOTOPE EXCHANGE OF WATER

Moseeva V.S., Bukin A.N., Pak Yu. S. Marunich S.A., Vikulov D.D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*This paper presents the test results of the tritium sampler. It is shown that it has significant advantages over commercially devices using bubblers. A technique for sampling tritium-containing water vapor from the air of working premises has been developed.*

**Key words:** sampling method, tritiated water vapor, phase isotopic exchange, tritium sampler.

Радиоактивный изотоп водорода тритий образуется на многих предприятиях атомной отрасли. Опасность данного радионуклида заключается в его мутагенных свойствах и инертности относительно стандартных систем газоочистки. Сложность улавливания молекулярного трития не исключает того факта, что в мире происходит постоянное ужесточение норм радиационной безопасности по выбросам трития: в России допустимая концентрация трития в питьевой воде составляет 7700 Бк/л, а в воздухе рабочих помещений – 1900 Бк/м<sup>3</sup>[1]. В сложившейся ситуации актуальной становится задача определения содержания трития в воздухе рабочих помещений и газовых выбросах АЭС.

Для постоянного мониторинга трития на предприятиях ЯТЦ в области низких концентраций (менее 10<sup>4</sup> Бк/м<sup>3</sup> газа) применяются методы извлечения трития из газовой фазы путем его последовательного окисления и барботирования через слой жидкого поглотителя с дальнейшей

измерением активности на жидкостном сцинтилляционном счетчике. Коммерчески реализованным продуктом на основе данной методики является прибор фирмы Overhoff Technology. Данное устройство является достаточно простым в конструкции и надёжным в эксплуатации. Однако на практике данное устройство имеет ряд существенных недостатков. Самым основными из них являются низкая степень извлечения трития (98%) и продолжительное время отбора (не менее 24 часов), что делает этот метод анализа практически неприменимым для изучения закономерностей изменения концентрации трития в динамичных процессах, а так же при возникновении внештатных ситуаций. Например, для накопления активности на уровне НРБ (1900 Бк/м<sup>3</sup>) потребуется около 6 суток непрерывной работы пробоотборника.

В качестве альтернативы существующей технологии, на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики было разработано автоматическое устройство пробоотбора трития из

воздуха рабочих помещений на основе фазового изотопного обмена (ФИО) воды МТ-1. Технология ФИО изначально была разработана как метод детритизации вентиляционных сбросов и технологических газовых потоков на предприятиях и в организациях, имеющих дело с заметными количествами трития. В частности, этот метод [2] рассматривается как основной элемент системы детритизации ADS (Atmosphere Detritiation System) строящегося реактора ITER (г. Кадараш, Франция). Предварительные исследования метода фазового изотопного обмена воды для пробоотбора трития из воздуха рабочих помещений показали его перспективность и в малых масштабах [3-4].

Суть метода состоит в многократно повторяющемся процессе фазового изотопного обмена воды между жидкой водой и её парами. Процесс осуществляется в двух противоточных колонках, заполненных высокоэффективной спирально-призматической насадкой. На первой колонне происходит извлечения паров тритированной воды, а для улавливания молекулярного НТ используется каталитический блок окисления водорода до паров воды с последующим их улавливанием на второй колонке. Внутренне устройство прибора представлено на рисунке 1.



Рис. 1. Вид устройства пробоотборника на основе ФИО

Испытание опытного образца при отборе проб насыщенного воздуха ( $G=100\div 500$  л/час,  $RH=100\%$  при  $T=20^\circ\text{C}$ ) с меткой тритий содержащей воды показали эффективность и стабильность его работы, полученные данные приведены на рисунке 2.

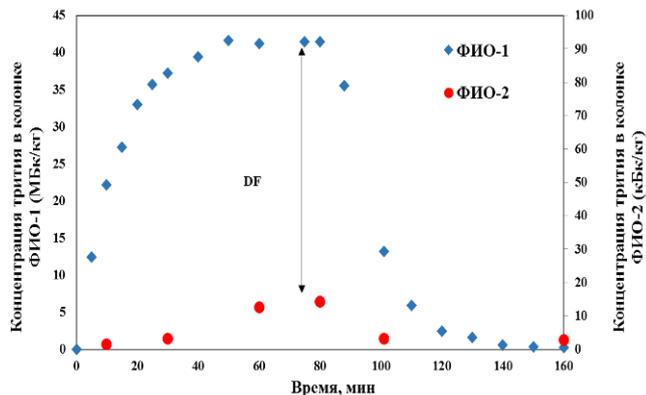


Рис. 2. Определение степени извлечения трития

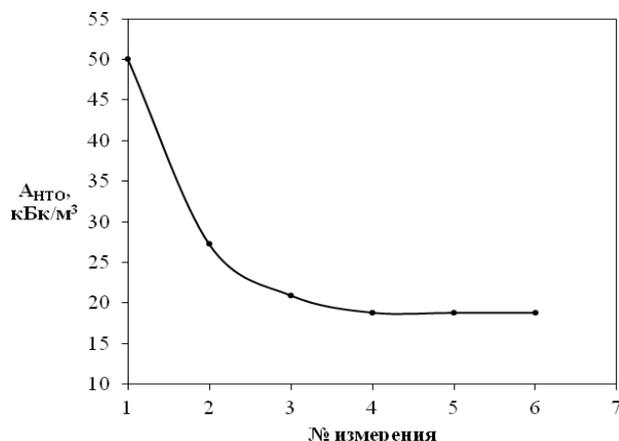
Из представленных на рисунке 2 данных видно, что степень детритизации газа (отношение, концентраций трития в воде, выходящей из первой и второй колонок) составляет 2915. Таким образом, степень извлечения трития из воздуха составляет не менее 99,97%, что значительно выше, чем у барботажного метода. Важным также является тот факт, что для выхода устройства в стационарное состояние (постоянства концентрации трития в жидкой пробе на выходе из колонок) требуется не более 60 мин. То есть время отбора трития, по сравнению с аналогичным значением для прибора фирмы Overhoff может быть сокращено минимум в 24 раза.

Для подтверждения эффективности прибора в рабочих условиях ( $G=100$  л/час,  $RH=35\%$  при  $T=22^\circ\text{C}$ ) были определены методические погрешности при независимом отборе проб тритированного пара из воздуха. Воспроизводимость результатов по пробоотбору трития в форме паров НТО исследовалась в трёх областях концентраций: на контрольном уровне для персонала категории А ( $455$  кБк/м<sup>3</sup>), на уровне 25 % от этой величины ( $99,6$  кБк/м<sup>3</sup>), а также на уровне ниже допустимой объёмной активности для населения ( $1,01$  кБк/м<sup>3</sup>). Для проверки сходимости материального баланса по устройству параллельно производился отбор проб посредством вымораживания паров воды в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. Анализ полученных данных показал, что относительные погрешности определения концентрации трития варьируются от 3 % в области концентраций на уровне ДООА для персонала категории А и до 16 % на уровне ДООА для населения. Столь значимый рост ошибки в основном обусловлен аналитическими возможностями применяемого в работе жидкостного сцинтилляционного спектрометра Tricarb 2810.

Для демонстрации возможности селективного извлечения трития, на прибор подавалась модельная смесь, включающая в себя пары тритированной воды и тритированный электролитический водород в соотношении один к двум. Суммарная активность полученного газа равнялась приблизительно 25% от предельно допустимой объёмной активности трития в воздухе для персонала категории А. Концентрация трития в водороде предварительно была измерена путем сжигания выходящего из электролизера водорода в пламенной горелке и последующего

измерения полученной пробы жидкостным сцинтилляционным методом.

Конечным этапом работы стало измерение «эффекта памяти» пробоотборника. Для этого при скачкообразном (не менее 100 раз) изменении концентрации в отбираемой пробе проводилось 6 последовательных измерений. Результаты представлены на рисунке 3.



**Рис. 3.** Измерение «эффекта памяти» пробоотборника

Как видно из данных рисунка 3, объёмная активность принимает приблизительно постоянное значение спустя 5-6 последовательных операций пробоотбора, при этом, согласно разработанной методике, последние 3 значения усредняют.

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработан новый метод селективного и экспрессного извлечения трития из газовых потоков;
2. Получена база экспериментальных данных для создания методики отбора на исследуемом приборе;

3. Определен эффект «памяти» при последовательном измерении проб с разным содержанием трития;

4. Показано, что максимальная погрешность пробоотбора не превышает 16% во всем исследованном диапазоне концентраций (от 1 кБк/м³ до 455 кБк/м³).

*Работа выполнена в рамках гранта по программе «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор 13097ГУ/2018*

### Список литературы

1. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2009. 100 с.
2. Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С., Марунич С.А., Букин А.Н. Фазовый изотопный обмен воды как метод детритизации газов // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 1. С. 54-61.
3. Букин А.Н., Иванова А.С., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С., Марунич С.А. Способ отбора проб тритированной воды методом фазового изотопного обмена. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 7. С. 27-31.
4. Букин А.Н., Мосеева В.С., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Долженкова Т.Ю. Монитор концентрации трития в газовых потоках на основе фазового изотопного обмена // материалы XV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы. Москва: НИЦ «Курчатовский институт». 2017. С 43.

УДК 628.4.047:66.081.6

Варежкин А.В.

## ОБРАБОТКА ВОДЫ НИЗКОГО УРОВНЯ АКТИВНОСТИ ТЕРМОМЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

**Варежкин Александр Владимирович**, доцент, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: [avar@rtcu.ru](mailto:avar@rtcu.ru); [ale-varezhkin@yandex.ru](mailto:ale-varezhkin@yandex.ru)

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Рассмотрена возможность использования метода испарения через мембрану для обработки водных радиоактивных отходов низкого уровня активности.*

**Ключевые слова:** мембрана, первaporation, жидкие радиоактивные отходы

## TREATMENT OF LOW ACTIVITY WATER BY TERMOMEMBRANE METHOD

Varezhkin A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The possibility of using of pervaporation for the treatment of water radioactive waste of low activity level is considered.*

**Key words:** membrane, pervaporation, liquid radioactive wastes.

Технологический процесс на АЭС, а также выполнение требований обеспечения радиационной безопасности персонала (уборка помещений, стирка одежды, мытье в душевых и др.) всегда сопровождается образованием жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Большинство ЖРО по химическому составу представляют собой водные растворы минеральных солей с концентрацией в диапазоне 0,01-40 г/л. Отходы низкого уровня активности из-за большого объема нецелесообразно подвергать захоронению. Поэтому они подвергаются обработке: вода очищается до предельно допустимых концентраций (ПДК) по всем присутствующим изотопам, а сами изотопы концентрируются до минимально возможного объема и в таком виде передаются на захоронение [1].

В настоящее время темпы переработки радиоактивных отходов ниже скорости их образования, что ведет к их накоплению: ежегодно образуется около 4,8 млн ЖРО, а переработке подвергается около 3,8 млн т. На данный момент на предприятиях ГК «Росатом» на хранении находится порядка 550 млн.м<sup>3</sup> ЖРО, суммарные альфа- и бета-активность которых оцениваются соответственно в 1,9\*10<sup>16</sup> Бк и 7,3\*10<sup>19</sup> Бк. В количественном отношении большая часть ЖРО, порядка 97%, приходится на водные низкоактивные отходы, вклад которых в общую активность находится на уровне 0,04% [1,2].

По своему радиохимическому составу водные ЖРО существенно различаются и, соответственно, отличается технология их переработки. Для очистки и переработки жидких отходов на АЭС используют термические, сорбционные и мембранные методы.

Среди мембранных процессов наиболее перспективными считаются баромембранные процессы, в частности, обратный осмос. За последние годы сообщалось о ряде успешных примерах использования этих мембранных процессов при переработке ЖРО [3,4].

Максимальное концентрирование (солесодержание), которое может быть достигнуто при обратном осмосе, ограничено осмотическим давлением концентрата, что приводит к возрастанию рабочего давления и ухудшению очистки. Таким образом, использование этого процесса ограничено областью солесодержания в диапазоне 0,5-10 г/л при коэффициенте очистки 50-200, что делает невозможным достижения ПДК в одноступенчатом процессе даже для ЖРО с низким уровнем активности (0,1 мКи/л).

Считается также, что общим недостатком полимерных мембран является относительно слабая устойчивость мембранных материалов к жестким внешним условиям проведения процесса, что существенно в случае переработки ЖРО. Так, типичные мембраны из ацетата целлюлозы, которые используются в процессах обратного осмоса, гарантировано не изменяют своих свойств только в узком диапазоне рН от 4 до 6 при максимальной температуре до 50С, причем деструкция материала мембраны наблюдается уже при значении поглощенной дозы в 2 Мрад [3].

Современное состояние мембранной технологии и производства полимеров позволяют в значительной мере преодолеть вышеуказанные ограничения и таким образом способствовать расширению использования мембранных методов в процессах переработки ЖРО. Главным образом этому могут способствовать как внедрение

мембранных технологий отличных от баромембранных, так и использование современных полимерных материалов для изготовления мембран.

В частности, относительно новый метод испарения через мембрану (первапорация), позволяет обойти проблему осмотического давления и, таким образом, существенно расширить концентрационный диапазон возможного применения. В данном случае разделяемая жидкая смесь при атмосферном давлении приводится в контакт с поверхностью мембраны, пермеат (проникающий поток) удаляется с противоположной стороны мембраны в виде паров с низким парциальным давлением.

Цель данной работы – определение принципиальной возможности использования метода первапорации в процессе очистки воды от радиоактивных примесей.

Фактор разделения процесса первапорации определяется как отношение потоков ( $J_i$ ) проникших через мембрану двух веществ, то есть, в случае рассмотрения ЖРО, как отношение потоков воды и соли. Поскольку величина растворимости соли в полимере будет незначительной по отношению к растворимости воды, то, теоретически можно ожидать очень высоких степеней очистки воды от солей, которая, в частности, зависит от растворимости компонентов в полимере.

Первапорационные мембраны – структуры, которые обязательно, наряду с пористым, содержат и плотный слой. Селективный перенос вещества через мембрану происходит за счет преимущественного растворения и диффузии целевого компонента в материале мембраны.

Первапорация – один из немногих мембранных процессов, который требует подвода тепла, то есть это термомембранный метод. Тепло расходуется на увеличение давления паров жидкой смеси со стороны питающего потока, что приводит к увеличению движущей силы процесса и увеличивает поток проникающего компонента. Температура проведения процесса обычно не превышает 310-320 К. В ряде работ отмечается, что использование первапорации приводит к уменьшению капитальных затрат на 20-50% и уменьшению эксплуатационных (энергетических) затрат на 30-40% по сравнению с дистилляцией.

Ожидаемые преимущества использования первапорации в технологии переработки ЖРО связаны с тем, что в рамках этого процесса появляется возможность объединения положительных сторон термических и мембранных методов.

Для создания мембран в качестве материала были использованы полисульфон. Выбор был основан на том, что данные полимеры обладают высокой радиационной стойкостью.

В связи с отсутствием прямых данных о влиянии поглощенной дозы именно на сепарационные свойства мембраны в оценочном расчете в качестве базовых приняты прочностные характеристики мембранного материала (в данном случае

полисульфона), что позволяет гарантировать мембраны от физического разрушения в процессе эксплуатации.

В качестве конкретного параметра для расчета принята величина дозы, при которой прочностные характеристики полимера изменяются на 50%. По разным источникам [5] для полисульфона величина этой дозы находится в диапазоне 25 – 170 МРад в зависимости от мощности дозы и формы полимерного изделия. В расчете также принято, что вся энергия излучения поглощается полимером, соотношение полимер – раствор в мембранном модуле 1:1, плотность раствора 1000 кг/м<sup>3</sup>, средняя активность перерабатываемого раствора - 0,27 Ки/л (верхняя граница активности для среднеактивных отходов). Максимально возможное время работы мембраны определяется схемой распада и энергией излучения изотопов, которые находятся в растворе. Так, например, для Sr-90, с энергией излучения бета-частиц 0,535 Мэв при дозе облучения полимера 25 МРад, расчетный срок службы мембраны составит приблизительно 9 лет. Таким образом, очевидно, что эксплуатационные характеристики мембраны не будут лимитироваться радиологическими процессами.

Кроме того, полисульфон химически устойчив в широком диапазоне pH при температурах до 80С и имеют достаточную для выполнения функции мембранного материала механическую прочность.

Для уменьшения объема оборудования желательно использовать модули с максимальной площадью поверхности мембраны в единице объема оборудования. Наиболее совершенные в этом отношении – мембранные модули с мембранами в виде полых волокон (удельная поверхность до 20 – 30 тыс. м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>).

Мембраны были изготовлены в виде полого волокна с плотным селективным слоем по методу «двойной коагуляционной ванны» [6]. При фактическом внешнем диаметре мембран 0,8-0,9 мм расчетная плотность упаковки мембран в разделительном элементе составила 2200 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Для оценки устойчивости сепарационных характеристик мембраны к излучению были проведены эксперименты с использованием раствора NaCl меченого по Cl<sup>36</sup>. Активность исходного раствора составляла 13,7\*10<sup>6</sup> Бк/л. В данном эксперименте проницаемость мембраны по воде составляла 0,300 кг/(м<sup>2</sup>\*час). Активность воды на выходе из мембраны не превышала величины фона. Степень очистки оценивается на уровне 10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup>.

Влияние бета-излучения исследовалось на модельном растворе NaCl<sup>36</sup>, имеющем активность порядка 10<sup>7</sup> Бк/л. В данном эксперименте исходная проницаемость мембраны по воде составляла 310±30 г/(м<sup>2</sup>\*час). Исследуемые мембраны в течение всего периода испытаний (16 месяцев) находились в данном растворе, при этом периодически проводились измерения селективности (коэффициента очистки) и проницаемости мембраны. При этом во всех экспериментах

активность воды на выходе из мембраны не превышала величины фона, то есть степень очистки превышает  $10^4$ , а проницаемость практически не изменяется с учетом ошибки определения. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Изменение массообменных характеристик мембраны под действием бета-излучения.**

Измерение	Время экспозиции, час.	Проницаемость мембраны, г/м <sup>2</sup> ч	Минимальная степень очистки
1	3	310	$10^4$
2	2160	370	$10^4$
3	11688	340	$10^4$

Таким образом, в результате проведенной работы показано, что асимметричные полволоконные мембраны из полисульфона обладают достаточной радиационной стойкостью для концентрирования низко- и среднеактивных растворов бета-излучателей, что подтверждается устойчивостью их сепарационных характеристик в процессе очистки воды методом первапорации.

## Список литературы

1. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М: Энергоатомиздат, 1985. 183 с.
2. Хвостова М.С. Обращение с радиоактивными отходами на предприятиях атомной отрасли // Вестник РУДН, Серия Экология и безопасность жизнедеятельности. 2013. №1. С. 97-105.
3. Ключников А.А., Пазухин Э.М., Шигера Ю.М., Шигера В.Ю. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними. Чернобыль, 2005. 495 с.
4. Слюнчев О.М., Бобров П.А., Волков В.С., Кичик В.А, Стариков В.Н. Опытнo-промышленные испытания технологии очистки и концентрирования жидких радиоактивных отходов низкого уровня активности // Вопросы радиационной безопасности. 2011. №3. С. 27-35.
5. Бюллер К-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия. 1984. 1056 с.
6. Варежкин А.В., Артемов С.В., Лысов А.А., Способ формирования асимметричных газоразделительных и первапорационных мембран в виде полого волокна: пат. № 2140812 Рос. Федерация № 97119017/04, заявл. 04.11.97; опубл. 10.11.1999.

УДК 621.039

Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю.

**НОВЫЕ МЕМБРАННЫЕ КОНТАКТНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД****Растунова Ирина Леонидовна**, к.т.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: rastunov@rctu.ru;

**Розенкевич Михаил Борисович**, д.х.н., заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: rozenkev@muctr.ru;

**Чеботов Александр Юрьевич**, ведущий инженер кафедры технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: a.u.chobotov@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Представлены новые контактные устройства мембранного типа с мембраной МФ-4СК (аналог Nafion) для разделения изотопов водорода методом изотопного обмена в системе вода–водород. Контактные устройства позволяют проводить процесс с использованием гидрофобных и гидрофильных катализаторов в широком диапазоне условий.*

**Ключевые слова:** контактное устройство мембранного типа, Nafion, изотопы водорода, гидрофобный катализатор, гидрофильный катализатор.

**NEW MEMBRANE CONTACT DEVICES FOR THE HYDROGEN ISOTOPES SEPARATION BY THE METHOD OF CHEMICAL ISOTOPE EXCHANGE AT WATER-HYDROGEN SYSTEM**

Rastunova I.L., Rozenkevich M.B., Chebotov A.Yu.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*New membrane-type contact devices with the MF-4SK membrane (an analogue of Nafion) for hydrogen isotopes the separation by the isotope exchange method in a water – hydrogen system are presented. Contact devices allow the process to be carried out using hydrophobic and hydrophilic catalysts in a wide range of conditions.*

**Key words:** membrane contact device, Nafion, hydrogen isotope, hydrophobic catalysts, hydrophilic catalysts.

Изотопный обмен водорода с водой в последнее время находит все большее применение для решения ряда задач, связанных с разделением изотопов водорода. В присутствии гетерогенного катализатора изотопный обмен в этой системе происходит в две стадии, первая из которых является каталитическим изотопным обменом (КИО), а вторая представляет собой фазовый изотопный обмен воды:

Cat



где X – тяжелый изотоп водорода (дейтерий (D) или тритий (T)).

Традиционные контактные устройства насадочного типа, применяемые в противоточных разделительных установках для изотопного обмена в системе  $\text{H}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ , представляют собой послыную

загрузку или равномерную смесь гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Для осуществления этого процесса в ряде стран мира (Канаде, Японии, России, Бельгии, Румынии и др.) были созданы платинированные гидрофобные катализаторы, не теряющие свою активность при контакте с жидкой водой [1-4]. Следует отметить, что такие контактные устройства, вследствие наличия в них негидрофильных элементов, обладают невысокой пропускной способностью, что ограничивает применение технологии ХИО относительно маломасштабными задачами разделения изотопов водорода [1, 4-6]. На кафедре технологии изотопов и водородной энергетики разрабатывается контактное устройство мембранного типа (КУМТ), в котором реализовано пространственное отделение катализатора, через который проходит парогазовый поток, от потока жидкой воды с помощью мембраны, проницаемой для молекул воды (рис.1) [7]. При этом стадия КИО происходит в парогазовом пространстве, а ФИО – на поверхности мембраны.



Рис. 1. Контактные устройства мембранного типа: а – принципиальная схема; б – элементы КУМТ; в – сборка противоточной колонны с КУМТ

Отсутствие непосредственного контакта воды с катализатором позволяет использовать для улучшения кинетики ХИО гетерогенный катализатор как гидрофобный, так и гидрофильный по своей природе, а также улучшить гидродинамические условия процесса. Дополнительным преимуществом использования КУМТ является возможность горизонтального расположения разделительной колонны. На базе КУМТ с мембраной МФ-4СК (отечественный аналог мембраны Nafion) были созданы экспериментальные стенды для исследования массообменных характеристик процесса изотопного обмена в системе вода-водород. [8-12]. Один из вариантов сборки разделительной колонны с КУМТ представлен на рисунке 1в. Исследование эффективности разделения изотопов водорода в колоннах такого типа проводилось с использованием катализаторов активации молекулярного водорода двух типов – платиновый гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ [3] и промышленный гидрофильный катализатор ОПК-2 ( $Pt/Al_2O_3$ ). В результате многократных испытаний, проведенных в диапазоне температур 293–400 К и давлений 0,1–0,4 МПа, было показано, что при использовании в КУМТ катализатора  $Pt/Al_2O_3$  процесс ХИО проходит в устойчивом режиме без потери активности катализатора, т.е. проникновения жидкой воды в каталитическое пространство КУМТ не наблюдается [8-11].

Существенное влияние на эффективность массообмена в КУМТ оказывает состояние мембраны [13-15]. В таблице представлены результаты исследования процесса детритизации воды в разделительной установке, состоящей из 10 КУМТ, каждое из которых содержит 10 см<sup>3</sup> катализатора РХТУ-3СМ и мембрану МФ-4СК площадью 48,1 см<sup>2</sup> [15]. Исследования проводили при температуре  $T=336$  К, давлении  $P=0,15$  МПа, мольном соотношении водорода и воды  $\lambda=2$ . Значение коэффициента разделения составляло 5,11.

Таблица. Зависимость массообменных характеристик процесса детритизации установке с мембранными контактными устройствами от состояния мембраны

Состояние мембраны	Степень разделения	Коэффициент массопередачи, $K_{0y} \cdot 10^3$ , м/с
Исходная (H-форма)	7,8±0,2	2,06±0,4
1-я модификация (Fe-форма)	5,8±0,2	1,56±0,4
1-я регенерация (H-форма)	61,1±0,3	3,83±0,3

Как видно из представленных данных, проведение обработки мембраны путем ее модификации ионами металлов с последующим ее переводом в H-форму (регенерации) позволило увеличить разделительную способность колонны детритизации более чем в 7 раз по сравнению с полученной в эксперименте с промышленной мембраной в H-форме. Данный вывод является крайне важным с практической точки зрения, поскольку при использовании мембран типа Nafion для создания установок детритизации воды возможно снижение разделительной способности колонны вследствие модификации мембраны типа Nafion ионами железа, поступающими из материалов оборудования. Показано, что модификация мембраны ионами металлов с последующей регенерацией позволяет не только восстановить, но и существенно увеличить эффективность массообмена в контактных устройствах мембранного типа. При этом, опираясь на данные работы [13], согласно которым, несмотря на то, что последующая модификация ионами металлов обработанной мембраны приводит к снижению проницаемости, она оказывается не ниже, чем была у промышленной мембраны. Таким образом, проведение предварительного цикла «модификация-регенерация» позволит обеспечить требуемую разделительную способность установки детритизации в течение всего периода эксплуатации.

По результатам исследований была разработана математическая модель для описания массообменных процессов в КУМТ, основанная на уравнении аддитивности сопротивлений

массопереносу в парогазовом пространстве устройства [15] и скорректированная позже с учетом состояния мембраны [11,16]. Анализ результатов моделирования показал, что процесс ХИО в КУМТ лимитируют стадии, проходящие с участием мембраны, поверхность которой ограничена габаритами контактного устройства.

Для повышения эффективности ХИО за счет увеличения удельной площади поверхности мембраны на единицу объема КУМТ проводится разработка КУМТ с трубчатыми мембранами (рис. 2) [17].

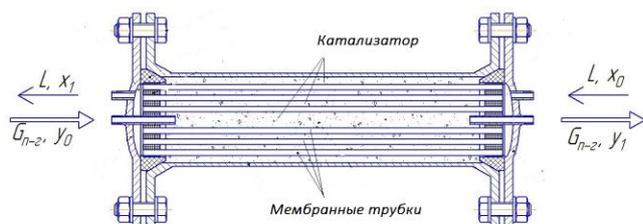


Рис. 2. Контактные устройства с трубчатой мембраной.

В работе [17] показано, что эффективность массообмена в КУМТ с трубчатыми мембранами примерно в 2 раза выше, чем в традиционном КУМТ, в расчете на единицу объема контактного устройства. Дальнейшее развитие данного направления работ связано с оптимизацией конструкции мембранных модулей для создания установок для разделения изотопов водорода в системе вода-водород.

#### Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Райтман А.А., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с..
2. Stevens W.H. Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes: Canadian Patent No. 907.262, IC12CO1B5/02, August 15, 1972.
3. Сахаровский Ю.А., Никитин Д.М., Магомедбеков Э.П. и др. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: Пат. № 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 28. 5 с..
4. Магомедбеков Э.П., Рагунова И.Л., Розенкевич М.Б. Современные технологии разделения изотопов водорода // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2014. №. 3(78). С. 70-86.
5. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС. 1999. 208 с.
6. Костылев А.И., Ледовской И.С., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Селиваненко И.Л., Соболев А.И., Флоря С.Н. Техничко-экономические характеристики технологий очистки воды от трития методом химического

изотопного обмена в системе вода-водород. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 5. С. 450-454.

7. Розенкевич М.Б., Рагунова И.Л. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой. Пат. № 2375107 Рос. Федерация. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл.10.12.2009. Бюл. № 3. 7 с.

8. Рагунова И.Л., Розенкевич М.Б. Эффективность химического изотопного обмена между жидкой водой и водородом в мембранном контактном устройстве // Химическая промышленность. 2001. № 4. С. 23-27.

9. Rastunova I., Rozenkevich M. New Contact Device for Separation of Hydrogen Isotopes in the Water-Hydrogen System // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. №. 1. P. 128-131.

10. Rozenkevich M.B., Rastunova I.L., Prokunin S.V. Separation setup for the light water detritiation process in the water-hydrogen system based on the membrane contact devices // Fusion Science and Technology. 2008. Vol. 54. No. 2. P. 466-469.

11. Рагунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю. Массообменные характеристики процесса детритизации воды в разделительной установке с мембранными контактными устройствами // Перспективные материалы. 2013. № 14 (спец. выпуск). С. 352-357.

12. Розенкевич М.Б., Рагунова И.Л., Прокунин С.В. Способ очистки воды от трития каталитическим изотопным обменом между водой и водородом. Пат. РФ. № 2380144, опубл. 27.01.2010. Бюлл. № 3. МПК В01D 59/28. Рег. номер заявки: 2008117570/15 от 06.05.2008. 7 с.

13. Розенкевич М.Б., Рагунова И.Л., Прокунин С.В. Влияние циклов «модификация-регенерация» и заряда модифицирующего иона на водопроницаемость сульфокатионной мембраны МФ-4СК // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1499-1502.

14. Рагунова И.Л., Розенкевич М.Б., Третьякова С.Г. Влияние состояния мембраны на эффективность фазового изотопного обмена воды в мембранных контактных устройствах // Перспективные материалы. 2011. № 10 (спец. выпуск). С. 258-262.

15. Rozenkevich M.B., Rastunova I.L. The Ways to Increase Light Water Detritiation Efficiency by Chemical Isotope Exchange between Hydrogen and Water in Membrane Contact Devices // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1407-1410.

16. Рагунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю. Разделительная установка с мембранными контактными устройствами для детритизации легкой воды методом изотопного обмена в системе вода-водород // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2014. №. 3(78). С. 42-51.

17. Розенкевич М.Б., Рагунова И.Л., Чеботов А.Ю. Контактное устройство для изотопного обмена газа с водой. Пат. № 186241 Рос. Федерация. № 2018120374; заявл. 01.06.2018; опубл.14.01.2019. Бюл. № 2. 7 с.

УДК 621.039

Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю.

**РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С ВОДОЙ В МЕМБРАННЫХ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ****Растунова Ирина Леонидовна**, к.т.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: rastunov@rctu.ru;

**Розенкевич Михаил Борисович**, д.х.н., заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: rozenkev@muctr.ru;

**Чеботов Александр Юрьевич**, ведущий инженер кафедры технологии изотопов и водородной энергетики

e-mail: a.u.chobotov@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Представлена противоточная разделительная установка с мембранными контактными устройствами, с использованием которой впервые реализован процесс изотопного обмена между углекислым газом и водой на гетерогенных катализаторах.***Ключевые слова:** *контактное устройство мембранного типа, Nafion, разделение изотопов кислорода, система углекислый газ-вода, гетерогенный катализатор***OXYGEN ISOTOPES SEPARATION BY THE METHOD OF THE CHEMICAL ISOTOPE EXCHANGE OF CARBON GAS WITH WATER IN MEMBRANE CONTACT DEVICES**

Rastunova I.L., Rozenkevich M.B., Chebotov A.Yu.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

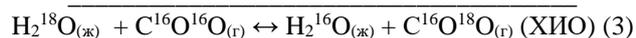
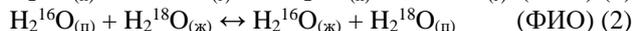
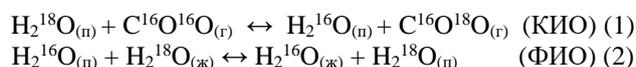
*A countercurrent separation setup with membrane contact devices is presented, using which the process of isotope exchange between carbon dioxide and water on heterogeneous catalysts was first implemented***Key words:** *membrane contact device, Nafion, oxygen isotopes separation, carbon dioxide-water system, heterogeneous catalyst*

Тяжелые изотопы кислорода находят широкое применение в различных областях исследовательской химии, биохимии и медицине. В настоящее время основными промышленными способами разделения изотопов кислорода являются низкотемпературная ректификация монооксида азота NO ( $\alpha = 1,037$  при  $T = 120\text{K}$ ) и ректификация воды под вакуумом. ( $\alpha = 1,0063$  при  $T = 343\text{K}$  и  $P = 31$  кПа). Хорошей альтернативой является метод химического изотопного обмена (ХИО) между углекислым газом и водой ( $\alpha = 1,042$  при  $T = 298\text{K}$ ), который по величине однократного эффекта разделения не только значительно выигрывает по сравнению с процессом ректификации воды, но и не уступает ректификации NO [1]. Попытки реализации процесса в жидкой фазе при высоком давлении с использованием гомогенных добавок, вследствие технологических сложностей с организацией рецикла активаторов на богатом и бедном концах разделительной колонны, не нашли практического применения [1-2]. Отсутствие гидрофобного гетерогенного катализатора для изотопного обмена между  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  не позволяет осуществить процесс на насадочных контактных устройствах по аналогии с разделением изотопов водорода в системе вода-водород.

Создание контактного устройства мембранного типа (КУМТ), позволяющего использовать

негидрофобные гетерогенные катализаторы для изотопного обмена между газом и водой, открыло перспективы осуществления изотопного обмена между жидкой водой и водородом [3-4]. Реакция ХИО в данной системе на гетерогенном катализаторе проходит в две стадии: каталитический изотопный обмен (КИО) между углекислым газом и парами воды на активных центрах катализатора и фазовый изотопный обмен воды (ФИО):

Cat



В КУМТ гетерогенный катализатор и жидкая вода разделены между собой мембраной, проницаемой для молекул воды и служащей границей раздела фаз. Таким образом, изотопный обмен между газом и парами воды происходит на катализаторе, а фазовый изотопный обмен воды - на поверхности мембраны. Для осуществления реакции был выбран промышленный оксидный катализатор НТК-10-2ФМ ( $\text{CuO} - 48,8\%$ ,  $\text{ZnO} - 22,9\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20,7\%$ ,  $\text{CaO} - 6,3\%$ ; активная поверхность -  $60 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Поскольку тяжелый изотоп кислорода по

реакции (1) концентрируется в газовой фазе, то при проведении многоступенчатого разделительного процесса необходимо осуществлять обращение потоков на верхнем (богатом конце) установки. Для количественного превращения обогащенного  $^{18}\text{O}$  углекислого газа в воду была предложена реакция Сабатье для получения метана [1]:



При создании верхнего узла обращения потоков для реакции (4) был выбран никель-хромовый

катализатор, а также разработан узел глубокой осушки для количественного выделения воды из смеси продуктов реакции и ее возврата в разделительную колонну [5]. На рисунке представлены элементы созданной опытной установки на основе КУМТ в сочетании с верхним узлом обращения потоков для разделения изотопов кислорода методом ХИО между  $\text{CO}_2$  и водой [6].

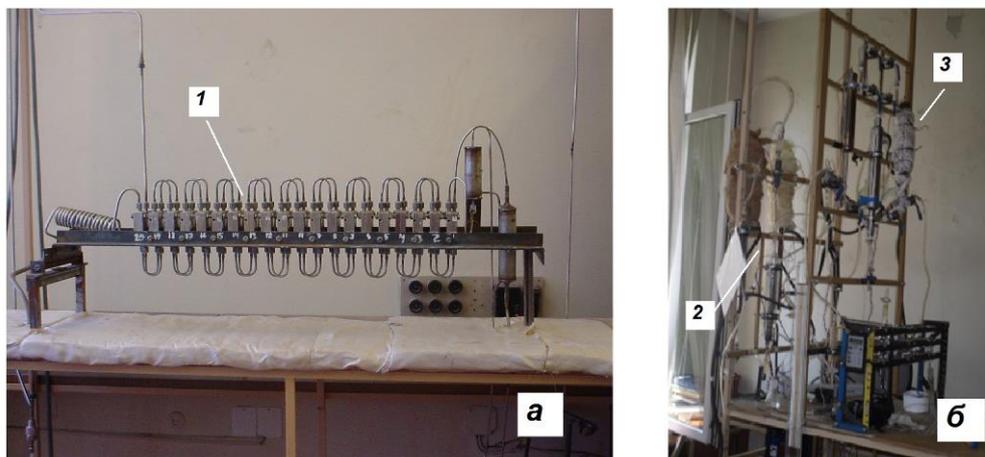


Рис. 1. Элементы опытной установки: а – колонна с КУМТ; б – верхний узел обращения потоков; 1 – КУМТ; 2 – узел конверсии  $\text{CO}_2$ ; 3 – узел осушки

Разделительная колонна установки состоит из 18 КУМТ, каждый из которых содержит мембрану МФ-4СК площадью  $42,5 \text{ см}^2$  и  $8 \text{ см}^3$  катализатора НТК-10-2ФМ. По результатам испытаний были получены удовлетворительные значения массообменных характеристик процесса разделения (при  $T=343 \text{ К}$  и  $P=0,1 \text{ МПа}$  коэффициент массопередачи составил  $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$ , что соответствует 0,1 теоретической ступени разделения на 1 КУМТ). Установка продемонстрировала согласованную работу колонны и узла обращения потоков и устойчивую работу в течение длительного времени. Дальнейшие работы посвящены интенсификации процесса за счет поиска эффективных катализаторов и совершенствования конструкции КУМТ [7]. Таким образом, можно с уверенностью заявить о создании впервые в мире установки для разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена в системе углекислый газ – вода.

#### Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Райтман А.А., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с..
2. Кац М.Я., Лаптева Ф.С. Изотопный обмен между водой и двуокисью углерода // Журнал физической химии. 1958. Т. XXXII. № 4. С. 864-868.

3. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой. Пат. № 2375107 Рос. Федерация. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009. Бюл. № 3. 7 с.

4. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Прокунин С.В. Способ очистки воды от трития каталитическим изотопным обменом между водой и водородом. Пат. РФ. № 2380144, опубл. 27.01.2010. Бюлл. № 3. МПК В01D 59/28. Рег. номер заявки: 2008117570/15 от 06.05.2008. 7 с.

5. Третьякова С.Г., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Создание верхнего узла обращения потоков для установки разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между углекислым газом и водой // Перспективные материалы. 2010. № 8 (спец. выпуск). С. 247–251.

6. Третьякова С.Г. Разделение изотопов кислорода методом каталитического изотопного обмена в системе вода - углекислый газ. Дисс. ... канд. техн. наук. М. 2012. 131 с.

7. Чеботов А.Ю., Иванов В.Ю., Гизатуллин Т.Т., Растунова И.Л. Изучение процесса массообмена в системе вода-углекислый газ в контактных устройствах мембранного типа // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 10. С. 88–90

УДК 621.039.3

Хорошилов А.В.

**НОВЫЕ РАБОЧИЕ СИСТЕМЫ И НОВЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ МЕТОДОМ ХИМОБМЕНА****Хорошилов Алексей Владимирович**, доцент, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики  
e-mail: ckr@mustr.ruРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9*Рассмотрены достижения, свидетельствующие о развитии процессов разделения изотопов методом химического обмена с термическим способом обращения потоков фаз, относящиеся к разделению изотопов  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$ ,  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ , а также изотопов кремния и германия.***Ключевые слова:** разделение изотопов, химический обмен, термическое обращение потоков фаз, изотопы бора, изотопы углерода, изотопы азота, изотопы кислорода, изотопы кремния, изотопы германия**NEW OPERATING SYSTEMS AND NEW CONDITIONS FOR ISOTOPE SEPARATION BY THE CHEMICAL EXCHANGE METHOD**

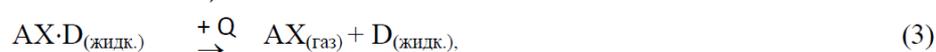
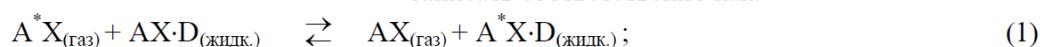
Khoroshilov A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Consideration of achievements, evidence of the development of isotope separation processes by chemical exchange using the thermal reflux treatment method related to the separation of  $^{10}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}$ ,  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopes, as well as silicon and germanium isotopes.***Key words:** isotope separation, chemical exchange, thermal reflux, boron isotopes, carbon isotopes, nitrogen isotopes, oxygen isotopes, silicon isotopes, germanium isotopes

Химический изотопный обмен по сравнению с методом ректификации характеризуется, как правило, более высокими значениями однократного разделительного эффекта (коэффициент разделения  $\alpha$ , коэффициент обогащения  $\epsilon$ ), например [1, с. 57, 127, 278, 300]. К сожалению, это преимущество зачастую оборачивается необходимостью применения химического обращения потоков фаз, как это имеет место, в частности, при разделении изотопов водорода в системе вода – водород [2] и азота азотнокислотным [3, 4] или аммиачным [5] способами. Преодоление этого недостатка возможно

при химическом обмене с термическим (или безреагентным) способом обращения потоков фаз, примером которого являются промышленные процессы разделения изотопов бора между газообразным трифторидом бора и его молекулярным комплексом с такими соединениям, как метилфениловый ( $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ ) или диметиловый ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>O эфиры [6]. Протекающие при этом процессы изотопного обмена и обращения потоков (образование молекулярного комплекса, его термическая диссоциация) в общем виде можно записать соответственно как:



где А – часть молекулы вещества, не содержащая обменивающийся атом; АХ – молекула рабочего вещества; Х и  $^*\text{X}$  – участвующие в обмене изотопы;  $^*\text{X}$  – целевой изотоп; D – молекула соединения, образующего с АХ молекулярный комплекс АХ·D; –Q и +Q – отвод и подвод тепла (энергии) соответственно.

Выборочные результаты исследований новых газо-жидкостных систем для разделения изотопов (без учета работ по ректификации [7-9] и химообмену в жидкость-жидкостных системах [10, 11]) приведены в таблице 1, составленной по данным статей [12-28], диссертаций [29-33] и позволяющей получить представление о новых возможностях в

области разделения изотопов ряда элементов.

Исследования таких новых систем газ – жидкость для разделения изотопов методом химического обмена включают, как правило, следующие позиции:

- изучение фазового равновесия и определение мольного отношения  $r$ , моль АХ/моль D в широкой области изменения температуры;

- измерение плотности, вязкости полученного комплексного соединения при различной температуре;

- определение температуры кристаллизации такого соединения и энтальпии его образования;

Таблица 1. Рабочие системы, их основные свойства и условия реализации процессов разделения изотопов

Изотопы	Система газ-жидкость	T, K	Коэффициент разделения $\alpha$	$r$ , моль АХ/моль D	$G$ , ммоль АХ/(см <sup>2</sup> ·мин)	Степень разделения	ВЭТС, см	Примечание	Лит.
<sup>10</sup> B – <sup>11</sup> B	BF <sub>3 (г)</sub> – BF <sub>3</sub> ·CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5 (ж)</sub>	313	1,027 (лит. данные [6])	0,92 (лит. данные [6])	0,20 0,34 0,53	2,0 <sub>±</sub> 0,14 1,8 <sub>±</sub> 0,1 1,3 <sub>±</sub> 0,1	3,0 <sub>±</sub> 0,3 3,6 <sub>±</sub> 0,4 6,6 <sub>±</sub> 0,4	Роторная колонна: $\varnothing$ 32 мм; насадка СПН 2,5 $\times$ 2,5 $\times$ 0,2 мм. Частота вращения насадки $\omega$ = 40 мин <sup>-1</sup>	[8, 12, 13.]
	BF <sub>3 (г)</sub> – BF <sub>3</sub> ·CH <sub>3</sub> NO <sub>2 (ж)</sub>	258	$\approx$ 1,060	$0,681 \pm 0,006$	$0,83 \pm 0,05$	$4,9 \pm 0,3$	5,6	Колонна: $\varnothing$ 12 мм; СПН 1,1 $\times$ 1,1 $\times$ 0,2 мм	[14, 15]
		273	$1,054 \pm 0,004$	$0,39 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,06$	$3,3 \pm 0,3$	6,7		
293	$1,045 \pm 0,004$	$0,148 \pm 0,009$	$0,77 \pm 0,05$	$2,2 \pm 0,2$	8,4				
<sup>12</sup> C – <sup>13</sup> C	CO <sub>2 (г)</sub> – R <sub>3</sub> NCOO <sup>+</sup> <sub>(рр, орг)</sub> R - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -; орг – толуол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	295	$1,010 \pm 0,002$	0,621 (3 М р-р)	3,65 6,86 10,5	1,148 1,12 1,093	7,8 10,4 14,5	Разделение изотопов выполнено для 3 М р-ра	[16, 29]
	CO <sub>2 (г)</sub> – R <sub>3</sub> NCOO <sup>+</sup> <sub>(рр, орг)</sub> R - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -; орг – апегонитрил (CH <sub>3</sub> CN)	293	$1,0051 \pm 0,0003$ $1,009_4 \pm 0,001_4$	$0,79 \pm 0,03$ (2 М р-р)	5,04 (3 М р-р)	1,31 $\pm$ 0,01	5,2 $\pm$ 0,07	5 растворителей. Найден состав аминоксидов	[17, 30]
<sup>14</sup> N – <sup>15</sup> N	N <sub>2</sub> O <sub>4 (г)</sub> – N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·TMФ <sub>(ж)</sub> (триметилфосфат (CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> PO)	298 313 338	$1,026 \pm 0,002$ $1,015 \pm 0,002$ –	3,60 1,2 0,36	3,5 5,0 9,8	1,45 1,39 1,24	3,2 $\pm$ 0,2 3,6 $\pm$ 0,1 5,7 $\pm$ 0,2	Колонна диаметром 16 мм с насадкой из кварцевых спиралей (1,6 $\times$ 5,8) мм; T = 313 К. Фазовое равновесие (ФР) изучено еще для 3-х D	[18.]
	N <sub>2</sub> O <sub>4 (г)</sub> – N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·ТБФ <sub>(ж)</sub> (трибутилфосфат (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> PO)	298 313	$1,026 \pm 0,002$ $1,015 \pm 0,002$	5,0 1,4	2,2 6,4	1,51 1,32	2,9 $\pm$ 0,2 4,5 $\pm$ 0,3		
	CH <sub>3</sub> NH <sub>2 (г)</sub> – CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ·DMCO <sub>(ж)</sub>	293		$0,41 \pm 0,02$					
	CH <sub>3</sub> NH <sub>2 (г)</sub> – CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(ж)</sub>	293 343		$1,10 \pm 0,05$ $0,24 \pm 0,01$				ФР изучено для 8-и D	[19, 33]
	NH <sub>3 (г)</sub> – NH <sub>3</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(ж)</sub>	293	$1,014 \pm 0,004$ $1,009_1 \pm 0,001$	$0,287 \pm 0,001$	3,05	1,82	2,3	Изучено фазовое равновесие для различных R-OH	[19, 33]
	NH <sub>3 (г)</sub> – NH <sub>3</sub> ·TMФ <sub>(ж)</sub>	258		$1,12 \pm 0,06$				$r = 0,05 \pm 0,01$ при 293 К	[19]
	N <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub> – N <sub>2</sub> O·ПФД <sub>(ж)</sub> (перфтордекалин C <sub>10</sub> F <sub>18</sub> )	291	$\approx$ 1,003	$0,381 \pm 0,006$ $0,18 \pm 0,02$				Давление (98,6 $\pm$ 4,9) кПа Давление (59,1 $\pm$ 2,9) кПа	[20, 21]
	NH <sub>3 (г)</sub> – NH <sub>3</sub> ·ПФД <sub>(ж)</sub>	291		$0,24 \pm 0,08$				Давление $\approx$ (97 + 99) кПа	[20]
	N <sub>2 (г)</sub> – N <sub>2</sub> ·ПФД <sub>(ж)</sub>	291		$0,0029 \pm 0,0003$				«Чистая система»	[20]
	<sup>18</sup> O – <sup>17</sup> O	CO <sub>2 (г)</sub> – R <sub>3</sub> NCOO <sup>+</sup> <sub>(рр, орг)</sub> R - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -; орг – толуол	298	1,013	0,579 (2 М р-р)	2,6	1,44	$\approx$ 2,8	Колонна: $\varnothing$ 18 мм; СПН 2 $\times$ 2 $\times$ 0,2 мм. G дан для O
<sup>28</sup> Si – <sup>29</sup> Si	SiF <sub>4 (г)</sub> – SiF <sub>4</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(ж)</sub>	293	1,017	$0,223 \pm 0,002$	2,4 3,7	1,61 1,54	2,5 4,9	Равновесие изучено при T = (273-313) К. Колонна: $\varnothing$ 12 мм; насадка СПН 1,1 $\times$ 1,1 $\times$ 0,2 мм	[22- 25]
	SiF <sub>4 (г)</sub> – SiF <sub>4</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(ж)</sub>	293	$1,011 \pm 0,005$	$0,236 \pm 0,007$	2,0 4,5	1,47 1,26	5,2 10,5		
	SiF <sub>4 (г)</sub> – SiF <sub>4</sub> ·TMФ <sub>(ж)</sub>	293	$1,013 \pm 0,005$	$0,298 \pm 0,004$	3,4 $\pm$ 0,1 5,9 $\pm$ 0,1	1,8 $\pm$ 0,4 1,46 $\pm$ 0,04	3,6 $\pm$ 0,4 5,4 $\pm$ 0,4	Равновесие изучено при T = (283-313) К	[26]
<sup>70</sup> Ge – <sup>76</sup> Ge	GeF <sub>4 (г)</sub> – GeF <sub>4</sub> ·TMФ <sub>(ж)</sub>	295		$0,64 \pm 0,06$				Расслоение жидкости	[27]
	GeF <sub>4 (г)</sub> – GeF <sub>4</sub> ·CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5 (ж)</sub>			$1,04_6 \pm 0,01_2$	$0,56 \pm 0,06$			Пожелтение жидкости	[28]

- измерение коэффициента разделения (обогащения) изотопов;

- определение полноты обращения потоков фаз в статических и динамических условиях;

- исследование гидродинамических характеристик (гидравлическое сопротивление, удерживающая и пропускная способности выбранных контактных устройств);

- разделение изотопов в колонне с термическим обращением потоков фаз с последующим определением показателей массообмена;

- выбор на основании полученных данных оптимальных условий процесса разделения и прогнозирование его практического использования.

При этом, как на стадии исследований, так и при дальнейшем применении новой химообменной системы возможно использование, как классических вертикальных массообменных колонн, так и новых горизонтальных роторных массообменных аппаратов, разработанных и испытанных в содружестве с Сибирским химическим комбинатом [7, 8].

Так, в первой строке таблицы, относящейся к разделению изотопов бора, приведены результаты испытаний горизонтальной роторной колонны [8, 12, 13] при использовании хорошо известной и применяемой в промышленности системы BF<sub>3 (г)</sub> – BF<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5 (ж)</sub> (так называемый, анизольный способ разделения изотопов бора). Такие условия были выбраны специально для демонстрации нового разделительного оборудования, расположенного практически горизонтально и заполненного нерегулярной насадкой. При этом, как следует из

таблицы, получены весьма обнадеживающие результаты массообмена – в колонне среднего диаметра, заполненной спирально-призматической насадкой с размером элемента 2,5 $\times$ 2,5 $\times$  0,2 мм, значения высоты эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС) составили (3,0 – 6,6) см при изменении потока BF<sub>3</sub> более, чем в два с половиной раза. С практической точки зрения, полученные значения ВЭТС соответствуют эффективности массообмена для классических вертикальных колонн при прочих равных условиях. Кроме того, следует отметить, что испытания роторной колонны были выполнены и для процесса ректификации смеси веществ с близкими свойствами. Еще одна позиция таблицы 1, также относящаяся к разделению изотопов бора, но с использованием относительно недавно предложенной газо-жидкостной системы BF<sub>3 (г)</sub> – BF<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>NO<sub>2 (ж)</sub>, характеризующейся более высокими значениями однократного коэффициента разделения, демонстрирует весьма высокое значение степени разделения  $K = 4,9 \pm 0,3$  в лабораторной колонне вертикального типа и, что интересно, при пониженной температуре [14, 15].

Разумеется, что в таких ограниченных рамках, как приведенная выше таблица, невозможно отразить все направления исследований, тем не менее описанные выше примеры, причем относящиеся только к разделению изотопов одного элемента, уже говорят и о разнообразии новых условий реализации разделительного процесса, и о достижении новых более привлекательных показателей. Не рассматривая подробно все представленные в таблице системы, остановимся на

последних ее строках, относящихся к изотопам кремния и германия. Для разделения изотопов  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  предложена весьма интересная химобменная система, в которой в качестве комплексообразователя при взаимодействии с газообразным  $\text{SiF}_4$  используется ТМФ. Такая система, по сравнению с аналогами на основе алифатических спиртов, обладая близким значением однократного коэффициента разделения ( $\alpha = 1,013 \pm 0,005$ ), имеет большее молярное отношение  $r = (0,298 \pm 0,004)$  моль  $\text{SiF}_4$ /моль ТМФ и меньшие значения ВЭТС при прочих равных условиях. Что касается изотопов германия, то в этом случае следует отметить довольно высокие измеренные значения и молярного отношения, и однократного  $\alpha$ , а это, наряду с системами для разделения изотопов кремния, существенно расширяет представления о возможностях метода химического изотопного обмена с термическим обращением потоков.

### Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А. и др. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
2. Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Pak Yu.S. et al. Prospects of using the chemical isotope exchange for hydrogen isotope separation // Atomic energy. 1999. Vol. 86. № 3. P. 200-205.
3. Spindel W., Taylor T.I. Separation of Nitrogen Isotopes Exchange between  $\text{NO}$  and  $\text{HNO}_3$  // J. Chem. Phys. 1955. Vol.23. № 5. P. 981-982.
4. Хорошилов А.В. Технология изотопов азота: задачи и пути их решения // Химическая промышленность. 1999. № 4 (241). С. 37-46.
5. Бабков С.И., Жаворонков Н.М. Промышленный метод получения концентратов тяжелого изотопа азота // Химическая промышленность. 1955. Т. 7. С. 388.
6. Katalnikov S.G. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using  $\text{BF}_3 - \text{Anisole} \cdot \text{BF}_3$  System // Separation Science and Technology. 2001. Vol. 36. № 8&9. P. 1737-1768.
7. Андриец С.П., Гуцин А.А., Мочалов Ю.С. и др. Горизонтальные роторные массообменные аппараты для процессов тонкого разделения веществ // Перспективные материалы. 2010. № 8 (спец. вып.). С. 334-340.
8. Khoroshilov A.V. Production of stable isotopes of light elements: past, present and future // Journal of Physics: Conference Series (JPCS). 2018. Vol. 1099. 012002. P. 1-10.
9. Андриец С.П., Гуцин А.А., Калашников А.Л. и др. Создание и испытание пилотной установки для разделения изотопов бора ректификацией  $\text{BCl}_3$  // Перспективные материалы 2010. № 8(спец. вып.). С.193-198.
10. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Separation of boron isotopes by chemical exchange in liquid-liquid Systems // Journal of Physics: Conference Series (JPCS). 2018. Vol. 1099. 012006. P. 1-8.
11. Иванов П.И., Хорошилов А.В. Исследование фазового равновесия в экстракционных системах для разделения изотопов бора // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 56. № 11. С. 106-111.
12. Khoroshilov A.V., Sizov A.P. Isotope Separation in the Horizontal Rotating Columns / 7<sup>th</sup> International Conference on Isotopes. 4-8 September, 2011, Moscow. The collection of abstracts. 2011. P. 46.
13. Хорошилов А.В., Сизов А.П., Мошняга А.В. Разделение изотопов бора методом химического обмена в горизонтальной роторной колонне // Перспективные материалы. 2013 (спец. вып. № 14). С. 395-398.
14. Khoroshilov A.V., Lizunov A.V., Stepanov A.V., Cherednichenko S.A. Thermal dissociation of the complex  $\text{BF}_3 \cdot \text{D}$  and boron isotope separation in the system  $\text{BF}_3 - \text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$  // Radiochemistry. 2009. V. 51. №4. P.400-402.
15. Хорошилов А.В., Степанов А.В., Лизунов А.В., Зернова Е.В. Первое разделение изотопов бора методом химического обмена при пониженной температуре в системе трифторид бора – его комплексное соединение с нитрометаном // Перспективные материалы 2010. № 8(спец. вып.). С. 258-262.
16. Хорошилов А.В., Лизунов А.В., Чередниченко С.А. Разделение изотопов углерода карбаматным способом: свойства пар амин – растворитель и коэффициент разделения в системе  $\text{CO}_2 - \text{карбамат ДЭА}$  в толуоле // Химическая промышленность сегодня. 2004. № 5. С. 30-41.
17. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Тун Ко У, Любельская И.Е. Свойства аминок комплексов карбаматных систем в зависимости от типа используемого растворителя // Перспективные материалы. 2010. № 8(спец. вып.). С. 303-309.
18. Katalnikov S.G., Myshletsov I.A., Khoroshilov A.V. Concentration of Nitrogen-14 by the Method of Isotopic Exchange Using a Dinitrogen Tetroxide – Based System / Proc. Int. Symp. on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment. Tokyo: TIT, RLNR, 1992. P. 368-375.
19. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Наинг Зо Е Новые системы газ-жидкость для разделения изотопов азота методом химобмена // Перспективные материалы. 2010. № 8(спец. вып.). С. 310-314.
20. Мошняга А.В., Хорошилов А.В., Селиванова Д.И., Аксёнова Д.М. Термодинамика растворения азота, закиси азота и аммиака в перфтордекалине // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1858-1861.
21. Moshnyaga A.V., Khoroshilov A.V., Semyashkin M.P., Mel'nikov V.V. Density of  $\text{N}_2\text{O}$  solutions in perfluorodecalin as a function of concentration // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. V. 92. № 4. P.719-723.
22. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А. Фазовое и изотопное равновесие в системах  $\text{SiF}_4 - \text{комплексные соединения SiF}_4$  с алифатическими спиртами применительно к процессу разделения изотопов кремния // Химическая технология. 2007. Т. 8. № 2. С. 53-58.

23. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Лизунов А.В., Федорова С.Н. Разделение изотопов кремния методом химического обмена между тетрафторидом кремния и его комплексными соединениями с алифатическими спиртами // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 4. С. 197-202.
24. Borisevich V.D., Khoroshilov A.V., Cherednichenko S.A. Thermal conductivity of silicon-28 and separation technologies for its production // Proc. of the 5<sup>th</sup> Intern. Conf. on Isotopes (5ICI), Brussels, Belgium, 25-29 April 2005. P. 193-201.
25. Khoroshilov A.V., Cherednichenko S.A., Lizunov A.V., Fedorova S.N. Separation of silicon isotopes by chemical exchange between silicon tetrafluoride and its complex compounds with aliphatic alcohols // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2010. Т. 44. № 4. С. 569-573.
26. Фёдорова С.Н., Золотарёв М.А., Хорошилов А.В. Полнота обращения потоков при химическом изотопном обмене в системе  $\text{SiF}_4$  – комплексное соединение  $\text{SiF}_4 \cdot m(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$  // Перспективные материалы. 2010. № 8 (спец. вып.). С 315-319.
27. Хорошилов А.В., Федорова С.Н. и др. Образование комплексных соединений тетрафторида германия с органическими растворителями [Электронный ресурс] // Исследования в области естественных наук: [сайт]. [2012]. № 8. URL: <http://science.snauka.ru/2012/08/1002> (дата обращения: 09.02.2019).
28. Хорошилов А.В., Федорова С.Н., Дудун Д.А. Коэффициент разделения изотопов германия при химическом обмене между тетрафторидом германия и его молекулярным комплексом с метилфениловым эфиром // Перспективные материалы. 2013. № 14 (спец. вып.). С. 386-389.
29. Лизунов А.В. Разделение изотопов углерода методом химического изотопного обмена с термическим обращением потоков в системе  $\text{CO}_2$  - карбамат ДЭА в толуоле: дис. ... канд. техн. наук. М., 2002. 235 с.
30. Тун Ко У Разделение изотопов углерода в системе  $\text{CO}_2$  – аминокомплексы  $\text{CO}_2$  с ди-н-бутиламином в среде ацетонитрила: дис. ... канд. хим. наук. М., 2010. 204 с.
31. Чередниченко С.А. Разделение изотопов кремния методом химического обмена с термическим обращением потоков между  $\text{SiF}_4$  и его комплексными соединениями донорно-акцепторного типа: дис. ... канд. техн. наук. М., 2006. 199 с.
32. Иванова С.Н. Разделение изотопов кремния химическим обменом между тетрафторидом кремния и его комплексным соединением с триметилфосфатом: дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 210 с.
33. Зо Йе Наинг Разделение изотопов азота методом химического обмена с термическим обращением потоков: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 252 с.

УДК 621.039.3

Хорошилов А.В.

**КРУПНОМАСШТАБНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ  $^{15}\text{N}$  С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА****Хорошилов Алексей Владимирович**, доцент, кафедра технологии изотопов и водородной энергетики  
e-mail: ckr@mustr.ruРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9*Представлены результаты сравнительного анализа способов концентрирования изотопа  $^{15}\text{N}$  с применением молекулярного азота, как основного компонента рабочих систем (абсорбтивная ректификация, химический обмен на основе нитрогенильных комплексов, низкотемпературная ректификация  $\text{N}_2$ , сорбция азота на цеолитах)***Ключевые слова:** *изотопы азота, разделение изотопов, изотоп  $^{15}\text{N}$ , ректификация  $\text{N}_2$ , химобмен, нитрогенильный комплекс***LARGE-SCALE CONCENTRATING OF  $^{15}\text{N}$  WITH THE USE OF MOLECULAR NITROGEN**

Khoroshilov A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The results of a comparative analysis of methods for concentrating the  $^{15}\text{N}$  isotope using molecular nitrogen as the main component of the working systems —absorptive rectification, chemical exchange based on nitrogenyl complexes, low-temperature rectification of  $\text{N}_2$ , nitrogen sorption by zeolites are presented.***Key words:** *nitrogen isotopes, isotope separation,  $^{15}\text{N}$  isotope,  $\text{N}_2$  rectification, chemical exchange, nitrogenyl complex*

Крупномасштабное производство  $^{15}\text{N}$ , как потенциального компонента нитридного топлива для ядерных реакторов на быстрых нейтронах [1-3], задача, возникшая несколько десятилетий назад и не решенная до настоящего времени. Промышленные технологии концентрирования  $^{15}\text{N}$  – химический обмен между оксидами азота и азотной кислотой или между аммиаком и солью аммония, химобменная низкотемпературная ректификация оксида азота  $\text{NO}$  [4, 5] и ионный обмен [6], а также их модификации [7-10], характеризуются либо высокими затратами реагентов или хладагента, либо не способны обеспечить высокую концентрацию целевого изотопа. При этом каждая из указанных технологий представляет собой серьезную экологическую опасность, что совместно с вышеуказанными недостатками не позволяет обеспечить приемлемую стоимость  $^{15}\text{N}$  и требуемый масштаб его производства.

Предложенные альтернативные безреагентные процессы разделения изотопов азота с использованием аммиака или метиламина и их молекулярных комплексов [11, 12] позволяют, также как и при разделении иных изотопов с термическим обращением потоков, например, [13-15], избежать высокого уровня затрат, обусловленных применением реагентов, но не способны устранить экологические проблемы. Всем Поименованным выше условиям могут удовлетворять способы разделения изотопов азота с применением  $\text{N}_2$  как рабочего вещества: разделение изотопов азота абсорбтивной ректификацией с использованием носителя азота – система « $\text{CAR}\cdot\text{N}_{2(\text{ж})} - \text{N}_{2(\text{г})}$ » [15]; разделение изотопов азота химическим обменом на

основе нитрогенильных комплексов [16-18] – система « $\text{CoXN}_{2(\text{p-p})} - \text{N}_{2(\text{г})}$ »; низкотемпературную ректификацию молекулярного азота [19]; разделение изотопов азота с участием твердой фазы – система « $\text{MX}\cdot\text{N}_{2(\text{тв})} - \text{N}_{2(\text{г})}$ » [20], где  $\text{MX}$  – цеолит ( $\text{NaX}$ ,  $\text{CaA}$  и т.д.) – способ 1 – 4 соответственно. Основные характеристики таких способов даны в таблице 1. Способ 1 (комплекс систем с использованием одного из растворителей – носителя азота) характеризуется малым содержанием рабочего вещества в жидкой фазе. Увеличение давления приводит к росту содержания  $\text{N}_2$  в носителе, а изменение температуры оказывает неоднозначное влияние на емкость носителя по азоту: возможно увеличение содержания  $\text{N}_2$  с повышением температуры или наличие зависимости экстремального вида, что требует специальной разработки узлов обращения потоков фаз, ориентированных термическое обращение потоков. Способ 2 имеет более сложную по составу жидкую фазу, например, нитрогенильный фосфин-кобальтовый комплекс  $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$  (в условном виде  $\text{CoXN}_2$ ) в растворителе. Концентрация в  $\text{N}_2$  в растворе выше по сравнению со способом 1 при атмосферном давлении, но соизмерима по емкости при повышенном давлении. Термическое обращение потоков с требуемой полнотой маловероятно, но может быть осуществлено по реакции замещения  $\text{N}_2$  в структуре комплекса  $\text{CoXN}_2$  иным лигандом, в качестве которого возможно использование газообразных соединений (водорода, например). С практической точки зрения замещающий реагент может находиться в замкнутом контуре, что более технологично по сравнению с циркуляцией жидкой

фазы. Сорбционный способ 3 характеризуется более высокими значениями коэффициента обогащения, но сложен и энергоемок из-за наличия твердой фазы. Способ 4 наиболее прост по составу рабочей системы (единственное рабочее вещество) и экологически чист, но необходимость применения криогенной техники, организация флегмообразования и, в особенности, большой период накопления  $^{15}\text{N}$  сдерживают его развитие. Суть предлагаемого решения проблемы – сочетание ректификации  $\text{N}_2$  с начальной наработкой азотнокислотным способом обогащенного азота для последовательного заполнения им разделительных модулей (таблица 1, рис. 1), что, как показывают расчеты, решает проблему времени накопления. Поэтому, по совокупности выполненных расчетов и качественных сопоставлений низкотемпературная ректификация молекулярного азота, как по

качественным, так и количественным показателям (удельные затраты на производство  $^{15}\text{N}$ ), как минимум, в несколько раз превосходит иные способы концентрирования  $^{15}\text{N}$ . При этом с точки зрения крупномасштабной и экологически безопасной технологии концентрирования  $^{15}\text{N}$  ректификация  $\text{N}_2$  имеет такие преимущества, как: использование лишь одного рабочего вещества; высокая производительность оборудования (колонны ректификации); простота организации обращения потоков по  $^{15}\text{N}$ ; сочетаемость с хорошо разработанными высокопроизводительными установками разделения воздуха (ВРУ); технологическое объединение с процессом разделения изотопов кислорода низкотемпературной ректификацией  $\text{O}_2$ , причем, по потокам жидкого и парообразного (холодного) азота.

Таблица 1. Экологически чистые способы концентрирования  $^{15}\text{N}$

Способ	Абсорбтивная ректификация с участием $\text{N}_2$	Химический обмен с участием нитрогенильных комплексов	Фазовый обмен с участием твердой фазы	Низкотемпературная ректификация $\text{N}_2$ <sup>3</sup>
	1	2	3	4
Система	$\text{Car}^1 \cdot (\text{N}_2)_{(ж)} - \text{N}_2 (г)$	$\text{CoXN}_{2(p-p)} - \text{N}_2 (г)$	$\text{MX} \cdot \text{N}_2 (тв) - \text{N}_2 (г)$	$\text{N}_2(ж) - \text{N}_2 (г)$
Условия процесса	$P \approx (1 - 200)$ атм	$T \approx 293$ К; $P \approx (1-10)$ атм	$T \approx (77 - 100)$ К	$T < 110$ К
Обращение потоков	Десорбция / абсорбция	Химическое (реакции замещения)	Десорбция / адсорбция	Испарение / конденсация
Особенности	Безреагентный	Циркуляция газообразного реагента	Безреагентный	Безреагентный
Коэффициент обогащения	$\approx 3 \cdot 10^{-3}$	$\geq 3 \cdot 10^{-3} - \leq 1 \cdot 10^{-2}$	$(6 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2})$	$(4 - 6) \cdot 10^{-3}$
Проблемы реализации	Выбор носителя. Условия десорбции	Синтез нитрогенилов. Выбор реагента для обращения потоков	Малая производительность. Высокие энергозатраты	Выбор условий конденсации
Экологичность <sup>2</sup>	$(60 - 70)$ %	$(60 - 70)$ %	99 %	99 %
Преимущества	Замкнутый контур носителя	Замкнутый контур жидкой фазы (раствор комплекса)	Высокая скорость массообмена	Высокая производительность; технологическая сочетаемость с разделением изотопов кислорода

Примечание: 1- от carrier – носитель; 2 - оценка; 3 - для ускорения достижения заданной концентрации  $^{15}\text{N}$  используется стартовая азотнокислотная установка малой производительности – временная диаграмма последовательного запуска ректификационных модулей дана на рис.1 (время установления сокращается многократно).



Рис. 1. Временная диаграмма последовательного пуска модулей производства  $^{15}\text{N}$  низкотемпературной ректификацией молекулярного азота с помощью стартовой азотнокислотной установки

**Список литературы**

1. Пономарев-Степной Н.И., Глушков Е.С., Демин В.Е. и др. Топливные циклы при развитии атомной энергетики с использованием высокотемпературных гелиевых быстрых и тепловых реакторов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика. 1977. Вып. 1(2). С. 3-20.

2. Adamov E., Orlov V., Filin A. et al. The next generation of fast reactors // Nuclear Engineering and Design. 1997. Vol. 173. № 1-3. P. 143-150.

3. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера. 2013. 248 с.

4. Хорошилов А.В. Технология изотопов азота: задачи и пути их решения // Хим. пром. 1999. № 4 (241). С. 37-46.

5. Borisevich V.D., Khoroshilov A.V., Gorshkov V.I., Ivanov V.A. Comparative Estimation of Separating Methods for Production of Highly Enriched Isotope of Nitrogen-15 // Proc. of 7<sup>th</sup> Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases. Moscow, July 24-28. 2000. P. 218-228.

6. Urgell M.M., Iglesias J., Casas J., Saviron J.M. et al. The production of Stable Isotopes in Spain. In: Third Un. Nat. Int. Conf. on the Peaceful Uses of At. En. Geneva. 1964. Rep.A/Conf.28 (P) 491.24 p.

7. Safonov M.S., Gorshkov V.I., Ivanov V.A., Tamm N.E. Fractionation of <sup>15</sup>N in countercurrent HNO<sub>3</sub> – NO system at low temperature // Separation Sci. and Technol. 2001. Vol. 36. № 8, 9. P. 1991-2025.

8. Катальников С.Г., Андреев Б.М., Тюпина Е.А., Хорошилов А.В. Перспективы производства изотопа азот-15 // В сб. докладов 2-й Всероссийской конф. “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”. М.: ЦНИИАтоминформ. 1997. С. 117-122.

9. Борман В.Д., Иванов В.П., Журомский В.М. и др. Автоматическое управление гидродинамическим режимом и материальным балансом ректификационных каскадных установок при одновременном производстве изотопов <sup>15</sup>N, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O // Ядерная физика и инжиниринг. 2010. Т.1. № 6. С. 494–503.

10. Kruglov A.V., Andreev B. M., Pojidaev Y.E. // Separation Sci. and Technol. 1996. Vol. 31. № 4. P. 471-490.

11. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Наинг Зо Е. Новые системы газ – жидкость для разделения

изотопов азота методом химобмена // Перспективные материалы 2010. № 8. (спец. вып.). С. 310-314.

12. Наинг Зо Е, Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Шульц О.В. Особенности физико-химических свойств молекулярных комплексов аммиака с алифатическими спиртами и фенолом // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. XXIV, № 8. С. 13 – 18.

13. Katalnikov S.G. Physico-chemical and Engineering Principles of Boron Isotopes Separation by Using BF<sub>3</sub>-Anisole·BF<sub>3</sub> System // Separation Science and Technology. 2001. Vol. 36. № 8-9. P. 1737–1768.

14. Agraval J.P. Enrichment of carbon-13 by chemical exchange of carbon dioxide with amine carbamates in nonaqueous solvents // Separation Science and Technol. 1971. Vol. 6. № 6. P. 831-839.

15. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А. Фазовое и изотопное равновесие в системах SiF<sub>4</sub> – комплексные соединения SiF<sub>4</sub> с алифатическими спиртами применительно к процессу разделения изотопов кремния // Химическая технология. 2007. Т. 8. № 2. С. 53-58.

16. Мошняга А.В., Хорошилов А.В., Селиванова Д.И., Аксёнова Д.М. Термодинамика растворения азота, закиси азота и аммиака в перфтордекалине // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1858–1861.

17. Chatt J. Molecular nitrogen as ligand // Pure and Applied Chemistry. 1970. Vol. 24. № 2. P. 425 – 441.

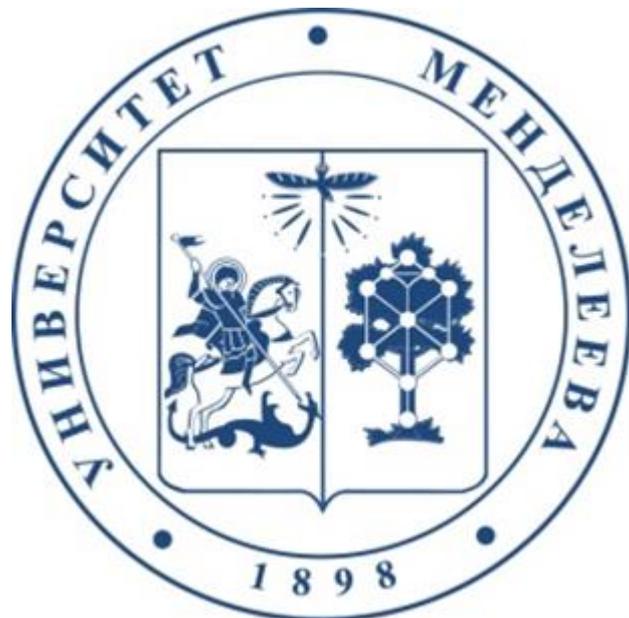
18. Vol'pin M. E. The reactions of organometallic compounds of transition metals with molecular nitrogen and carbon dioxide // Pure and Applied Chemistry. 1972. Vol. 30. № 3-4. P. 607–626.

19. Yamamoto A., Kitazume S., Sun Pu L., Ikeda S. Synthesis and properties of hydridodinitrogen(triphenylphosphine) cobalt (I) and the related phosphine-cobalt complexes // J. American Chem. Soc. 1971. Vol. 93. № 2. P. 371–380.

20. Method of concentrating nitrogen isotope: EP 2191885 A1. № 08832202.9; fill. 12.09.2008; publ. 02.06.2010, bull. 2010/22. 14 p.

21. Andreev B.M., Kruglov A.V., Selivanenko I.L. Continuous Isotope Separation in Systems with Solid Phase. I. Gas-Phase Separation of Isotopes of the Light Elements // Sep. Sci. and Technol. 1995. V. 30. № 16. P. 3211-3227.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXIII**

**№ 1 (211)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9