

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXII

№ 9

Москва
2018

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 XXXII,
У78 № 9 (205). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 96 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2018», XXXII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52

ББК 24. 35

Содержание

ИНЖЕНЕРНАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ, ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗОТОПОВ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ)

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

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ–КАЛИЙ–ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ 6

Ермаков В.И., Антропова И.Г., Линев П.А., Жучкова А.Ф.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КУМАРИНОВ..... 9

Холоимова Н.А., Со Тхурейн, Антропова И.Г., Магомедбеков Э.П.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ ЛАБАЗНИКА 12

Шестаков И.А., Покальчук В.С., Сазонов А.Б.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИАМИНОКИСЛОТ 15

Хорошилова К.Д., Кондакова Ю.В., Сазонов А.Б.

ОБМЕН ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕЖДУ ВОДОЙ И ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ 18

Королева В.С., Шестаков И.А., Сазонов А.Б.

ИЗОТОПНОЕ РАВНОВЕСИЕ ДЕЙТЕРИЯ И ТРИТИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ И УГЛЕВОДОВ..... 21

Кондакова Ю.В., Хорошилова К.Д., Сазонов А.Б.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ 24

Чухачева Е.В., Сазонов А.Б., Шестаков И.А., Йе Ко Ко Хтун

СКОРОСТЬ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ТРИТИЙСОЖЕРЖАЩЕЙ ВОДОЙ И МИНЕРАЛАМИ СО СТРУКТУРОЙ БРУСИТА 27

Звягинцева Т.А., Шестаков И.А., Сазонов А.Б.

ИЗОТОПНОЕ РАВНОВЕСИЕ ТРИТИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ..... 30

Грачев В.А., Сазонов А.Б.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В РАСТВОРАХ БОРНОЙ КИСЛОТЫ..... 33

Наранхуу Эрдэнэцэцэг, Обручиков А.В.

**ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНА ДЛЯ
УДАЛЕНИЯ РАДИОИОДА УГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ ИЗ ПАРОВОЗДУШНЫХ
ПОТОКОВ..... 36**

Соколова И.М., Франкив С.О., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ
ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОЛЯМИ
МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ 39**

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

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ПРИ КАРБОНАТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ КРАСНЫХ
ШЛАМОВ 42**

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

**БЕЗАВТОКЛАВНОЕ ЩЕЛОЧНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ АЛЮМИНИЯ ИЗ КРАСНЫХ
ШЛАМОВ 45**

Краснобабцев М.А., Вольф А.С., Поляков С.А., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

**АММИАЧНО-КАРБОНАТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ
ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ 48**

Краснобабцев М.А., Гавриченко Н.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

**КАРБОНАТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО
КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ..... 51**

Соколова И.М., Хидирова С.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛИАНИОНОВ ВАНАДИЯ(V) И ХРОМА(VI)
ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ И КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЯМИ
МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ 54**

Пьяе Пью Аунг, Вацура Ф.Я., Тарганов И.Е., Трошкина И.Д.

**ДИНАМИКА СОРБЦИИ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ДИ-2-
ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ 57**

Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Трошкина И.Д.

**КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ
АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ..... 59**

Евстигнеева А.Д., Жуков А.В., Чижевская С.В.

**СИНТЕЗ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЯ РАСТВОРОВ
ПРЕКУРСОРОВ 62**

Исаченков М.В., Жуков А.В., Чижевская С.В.

СИНТЕЗ ДИСКРЕТНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ..... 65

Шумихин К.В., Рябоченко М.Д., Синегрибова О.А.

ЭКСТРАКЦИЯ ФОСФАЗЕНАМИ РЗЭ И МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ..... 68

Иванов П.И., Пьянин Д.В., Хорошилов А.В.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЭТИЛАМИНА МЕЖДУ ВОДОЙ И АРОМАТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА 71

Зачёс О.С., Кривчикова А.А., Артюшина А.П., Боева О.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ 74

Кудинова Е.С., Вораксо И.А., Кривчикова А.А., Зачёс О.С., Боева О.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В РЕАКЦИИ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ 77

Артюшина А.П., Кривчикова А.А., Зачёс О.С., Боева О.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА..... 80

Викулов Д.Д., Пяткевич А.Я., Мосеева В.С., Букин А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ ГИДРОФОБНОГО КАТАЛИЗАТОРА РХТУ-ЗСМ 83

Викулов Д.Д., Воробьёв Е.И., Мосеева В.С., Селиваненко О.И., Букин А.Н.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СПИРАЛЬНО-ПРИЗМАТИЧЕСКОЙ НАСАДКИ ИЗ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОВОЛОКИ 86

Чеботов А.Ю., Герман М.Н., Маркова М.А., Рагунова И.Л.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССООБМЕНА В КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ МЕМБРАННОГО ТИПА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД 89

Селиваненко О.И., Варезкин А.В.

РАЗРАБОТКА ФОРМОВОЧНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АСИММЕТРИЧНОЙ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ МЕМБРАНЫ В ВИДЕ ПОЛОГО ВОЛОКНА..... 92

УДК 621.039.73

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

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ–КАЛИЙ-ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Белова Ксения Юрьевна, студентка 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия;

Куликова Светлана Анатольевна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии, e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru;

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

Синтезированы образцы низкотемпературного минералоподобного магний-калий-фосфатного компаунда при отверждении азотнокислых растворов натрия, цезия, стронция, лантана, в том числе имитатора промышленных высокоактивных отходов после переработки отработавшего ядерного топлива водо-водяного энергетического реактора с мощностью 1000 МВт (ВВЭР-1000). Изучена гидролитическая устойчивость синтезированных образцов в соответствии с международным статическим тестом PCT (Product Consistency Test) при 90±2°C. Показано, что магний-калий-фосфатный компаунд обладает высокой гидротермальной устойчивостью, которая обеспечивает невозможность попадания компонентов компаунда в окружающую среду.

Ключевые слова: магний-калий-фосфатный компаунд, натрий, цезий, стронций, лантан, иммобилизация, гидротермальная устойчивость.

HYDROTHERMAL STABILITY OF MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE COMPOUND FOR SOLIDIFICATION OF RADIOACTIVE WASTE

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

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

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

The samples of low-temperature mineral-like magnesium potassium phosphate compound were synthesized under solidification of nitric acid solutions of sodium, cesium, strontium, lanthanum, including industrial high level waste surrogate solution after reprocessing spent nuclear fuel of 1000 MW water-water energetic reactor (WWER-1000). The hydrolytic stability of the synthesized samples was studied in accordance with the international static test of PCT (Product Consistency Test) at 90±2 °C. It was shown that the magnesium potassium phosphate compound possesses high hydrothermal stability, which prevents the entrance of compound components in the environment.

Key words: magnesium potassium phosphate compound, sodium, cesium, strontium, lanthanum, immobilization, hydrothermal stability.

Введение

С точки зрения радиационной безопасности перед длительным контролируемым хранением и/или захоронением жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) должны быть переведены в стабильную твердую форму с использованием консервирующих матриц. Особый интерес представляют минералоподобные фосфатные материалы, получаемые при комнатной температуре в водном растворе при химическом взаимодействии между, как правило, оксидами металлов(II) (магния, цинка, железа, кальция) с ортофосфорной кислотой или ее производными (например, (ди)гидрофосфаты металлов(I) или аммония) [1].

Ранее в работах [2-6] было показано, что магний-калий-фосфатный (МКФ) компаунд на основе матрицы $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, являющейся аналогом природного минерала К-струвит [7], является перспективным низкотемпературным материалом

для иммобилизации различных типов радиоактивных отходов (РАО).

В данной работе проведено исследование одной из наиболее важных характеристик компаунда для кондиционирования высокоактивных отходов (ВАО) – устойчивости к выщелачиванию компонентов при повышенной температуре (гидротермальная устойчивость), которая может быть достигнута при контакте компаунда, содержащего тепловыделяющие радионуклиды, с грунтовыми водами.

Экспериментальная часть

Использованные в экспериментах химические реагенты имели чистоту не ниже «х.ч». Образцы МКФ компаундов синтезировали при комнатной температуре согласно методике, ранее приведенной в работе [2].

Влияние состава отверждаемого раствора на гидротермальную устойчивость МКФ компаундов

определяли после отверждения концентрированных азотнокислых растворов натрия, цезия, стронция и лантана как имитаторов компонентов РАО, в том числе раствора-имитатора ВАО после переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторных

установок ВВЭР-1000. Состав отвержденных азотнокислых растворов и содержание металлов в синтезированных образцах МКФ компаундов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание металлов в отвержденных растворах и образцах МКФ компаундов

Образец	Содержание металлов в отвержденных растворах, г/л	Содержание металлов в образцах МКФ компаундов, мас%
МКФ-Na	Na – 123.9	Na – 3.5
МКФ-Cs	Cs – 156.6	Cs – 4.8
МКФ-Sr	Sr – 705.0	Sr – 7.7
МКФ-La	La – 242.4	La – 6.7
МКФ-ВАО	Na – 13.3*; Cs – 9.3; Sr – 3.9; Nd – 28.8; Zr – 7.6; Mo – 0.9; Ba – 6.4; Fe – 1.0; Cr – 2.8; Ni – 0.5; U – 3.1	Na – 1.86; Cs – 0.20; Sr – 0.08; Nd – 0.61; Zr – 0.16; Mo – 0.02; Ba – 0.14; Fe – 0.02; Cr – 0.06; Ni – 0.01; U – 0.07

*содержание Na в растворе-имитаторе ВАО до нейтрализации

Содержание HNO_3 в растворе-имитаторе ВАО – 3.2 моль/л. Подготовку раствора-имитатора ВАО к отверждению проводили путем его нейтрализации до pH 7.0 ± 0.1 раствором гидроксида натрия с концентрацией 15.0 ± 0.1 моль/л. В качестве минерального наполнителя МКФ компаунда (образец МКФ-ВАО) использовали волластонит (FW-200, Nordkalk) с размером частиц 0.07-0.16 мм, наполнение – 23.0 мас%.

Устойчивость к выщелачиванию компонентов МКФ компаундов определяли в соответствии с международным статическим тестом РСТ [8]. Условия теста: размолотый образец (размер частиц 0.07-0.15 мм); выщелачиватель – бидистиллированная вода (pH 6.6 ± 0.1); температура $90 \pm 2^\circ\text{C}$; продолжительность выщелачивания – 7 суток; масса размолотого образца, г/объем выщелачивателя, мл – 1/10. Эксперимент проводили в термостатируемом шкафу 2В-15 в закрывающихся тефлоновых стаканах.

Величину нормализованной скорости выщелачивания компонентов рассчитывали по уравнению:

$$R = \frac{c \cdot V}{S \cdot f \cdot t},$$

где R – нормализованная скорость выщелачивания элемента, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$; c – концентрация элемента в растворе после выщелачивания, г/л; V – объем выщелачивателя, л; S – удельная поверхность размолотого образца, м^2 ; f – содержание элемента в матрице, г/г; t – время выщелачивания, сутки.

Удельную поверхность размолотых образцов определяли методом физической адсорбции БЭТ (адсорбат – азот) на установке Quadrasorb SI/Kr. Для определения кислотности растворов после выщелачивания (выщелатов) использовали pH-метр «Mettler Toledo MP 230» с комбинированным стеклянным электродом (Hanna Instrument HI 1131B). Содержание компонентов, выщелоченных

из образцов МКФ компаундов, в выщелатах определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) (спектрометр X Series2, Thermo Scientific, США) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) (iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, Великобритания).

Результаты и обсуждение

Полученные данные определения гидротермальной устойчивости образцов МКФ компаундов в соответствии с тестом РСТ представлены в таблице 2. Показано, что pH выщелатов составил $(10.26 \dots 12.47) \pm 0.05$ в зависимости от отвержденных растворов. Установлена низкая скорость выщелачивания металлов из образцов после отверждения концентрированных растворов с учетом значительной удельной поверхности размолотых образцов МКФ компаундов (до $50 \text{ м}^2/\text{г}$). Значения скоростей выщелачивания имитаторов наиболее опасных радионуклидов ЖРО из образцов МКФ-Cs, МКФ-Sr, МКФ-La составили для Cs – $1.4 \cdot 10^{-5}$; Sr – $1.1 \cdot 10^{-6}$; La – $2.3 \cdot 10^{-7} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$, соответственно, и согласуются со значениями в случае отверждения многокомпонентного раствора-имитатора ВАО. Значительное выщелачивание Na (до 89 мас%) из образцов МКФ компаундов связано с растворением легкорастворимого NaNO_3 , присутствующего в большом количестве в отвержденных растворах. Выщелачивание Mo из образцов (МКФ-ВАО) сопоставимо с выщелачиванием Na, такие же закономерности были установлены и при выщелачивании боросиликатных стекол [9]. Указанные значения скоростей выщелачивания компонентов (Na, Cs, Sr) МКФ компаунда ниже данных для боросиликатного стекла при отверждении раствора-имитатора ВАО аналогичного состава и при той же загрузке [10].

Таблица 2. Гидротермальная устойчивость образцов МКФ компаундов

Выщелачиваемый элемент	Наполнение компаундов по солям, мас%	pH растворов после выщелачивания	Скорость выщелачивания, г/(м ² ·сутки)	Степень выщелачивания, мас%
Na	12.9	11.68± 0.05	1.9·10 ⁻³	63.889
Cs	7.0	11.71 ± 0.05	1.4·10 ⁻⁵	0.459
Sr	18.5	10.26 ± 0.05	1.1·10 ⁻⁶	0.037
La	15.6	12.47± 0.05	2.3·10 ⁻⁷	0.004
МКФ-BAO				
Na	10.2	10.76± 0.05	2.6·10 ⁻³	88.301
Cs			6.5·10 ⁻⁵	2.183
Sr			5.4·10 ⁻⁷	0.018
Nd			6.3·10 ⁻⁸	0.002
Zr			<1.5·10 ⁻⁶	<0.049
Mo			2.5·10 ⁻³	84.204
Ba			<1.1·10 ⁻⁷	<0.004
Fe			4.4·10 ⁻⁵	1.477
Cr			6.9·10 ⁻⁷	0.023
Ni			3.1·10 ⁻⁵	1.049
U	1.2·10 ⁻⁵	0.407		

Таким образом, установлено, что магний-калий-фосфатный компаунд обладает высокой гидротермальной устойчивостью, которая обеспечивает невозможность попадания компонентов компаунда в окружающую среду и обеспечивает радиационную безопасность при обращении с ЖРО.

Определение содержания элементов в растворах методами АЭС-ИСП и МС-ИСП проведено в Лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН (Громьяк И.Н., Жилкина А.В.).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10539).

Список литературы

1. Wagh A.S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications: Second Edition. – Elsevier Inc. – 2016. – P. 400.
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 // Radiochem. – 2018. – Vol. 60. N 1. – pp. 70-78.
3. Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M. et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium

potassium phosphate matrices // J. Nuclear Materials. – 2009. Vol. 385. N 1. – pp. 189-192.

4. Singh, D.; Mandalika, V.R.; Parulekar, S.J.; Wagh, A.S. Magnesium potassium phosphate ceramic for ⁹⁹Tc immobilization // J. Nucl. Mater. – 2006. – 348. – pp. 272-282.

5. Wagh, A.S.; Strain, R.; Jeong, S.Y. et al. Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics // J. Nucl. Mater. – 1999. – 265. – pp. 295-307.

6. С.А. Куликова, К.Ю. Белова, С.Е. Винокуров, Е.А. Тюпина. Гидролитическая устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы, содержащей уран и лантан // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 10. — С. 25–27.

7. Graeser, S.; Postl, W.; Bojar, H.-P. et al. Struvite-(K), KMgPO₄·6H₂O, the potassium equivalent of struvite – a new mineral // Eur. J. of Mineral. – 2008. – N 20. – pp. 629-633.

8. Nuclear waste glass product consistency test (PCT) – Version 7.0. Westinghouse Savannah River Company, 1994.

9. Никандрова М.В. Механизм фиксации высокоактивных отходов в измененном поверхностном слое боросиликатного стекла: дис.... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 155.

10. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. Образование поверхностных слоев при выщелачивании боросиликатных стекол с разным включением модельных ВАО // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. N 3. – С. 267–273.

УДК 544.03

Ермаков В.И., Антропова И.Г., Линева П.А., Жучкова А.Ф.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КУМАРИНОВ

Ермаков Виктор Иванович, д.х.н., профессор, Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, **Антропова Ирина Геннадьевна**, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии Института материалов современной энергетики и нанотехнологии. E-mail: antropovai@inbox.ru;

Линев Павел Андреевич, инженер Института материалов современной энергетики и нанотехнологий;

Жучкова Анастасия Фёдоровна, студентка 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследована электропроводность водно-этанольных растворов кумаринов. Показана связь электропроводности водно-этанольных растворов кумаринов с электронными спектрами оптического поглощения кумарина.

Ключевые слова: кумарин, водно-этанольные растворы, электропроводность, оптические спектры поглощения.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ELECTRON SPECTRA OF AQUA-ETHANOL COUMARINS SOLUTIONS

Ermakov V.I., Antropova I.G., Linev P.A., Zhuchkova A.F.

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

The electrical conductivity of aqua-ethanol coumarins solutions was studied. The electrical conductivity of aqua-ethanol coumarins solutions with electronic optical absorption spectra of coumarin is shown.

Keywords: coumarin, aqua-ethanol solutions, electrical conductivity, optical absorption

Использование кумаринов (Coum) происходит обычно в виде их растворов в водно-этанольных смесях, поскольку в чисто водной среде они практически не растворимы. При этом важное значение приобретает выяснение роли молекул растворителя и специфических свойств циклических фрагментов Coum таких, как бензольное и кислород-содержащие кольца, электроны в которых характеризуются особыми свойствами. Поэтому оказывается целесообразным постановка экспериментов по измерению электропроводности (ЭП) указанных систем и сопоставление их ЭП с соответствующими характеристиками электронных спектров поглощения и люминесценции. Ниже приводятся результаты этих экспериментов и обсуждаются обнаруженные закономерности. В число исследованных систем входят также организованные гетерогенные обратномицеллярные матрицы или обратномицеллярные системы (ОМС), получившие широкое применение в качестве микрореакторов [1].

Для проведения исследования в работе были получены спектры электронного (оптического) поглощения растворов, измерена их электропроводность. В качестве органических растворителей для получения электронных спектров в работе использован этанол; концентрация кумарин была равна 1 мМ [2].

Водно-этанольные растворы при постоянной концентрации Coum приготовлены с разным

содержанием воды и растворителя – этанола, методом объёмных соотношений. Концентрация кумарина в водно-этанольных системах варьировалась в диапазоне 0.1÷0.001 мМ.

Экспериментальная часть

Рассмотрим спектр оптического поглощения кумарина, рис. 1, и сопоставим его с электропроводностью раствора кумарина, рис. 2.

Из этого сравнения следует, что при концентрации, отвечающей условиям получения электронного спектра, наблюдается существенное возрастание и ЭП раствора.

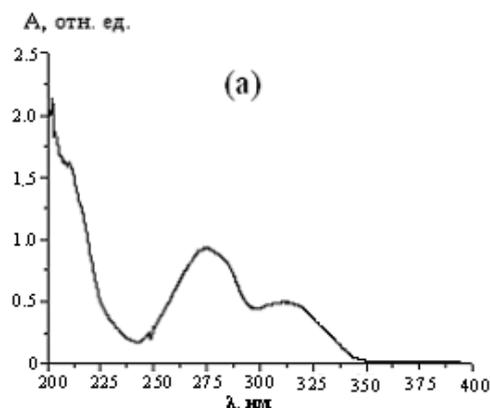


Рис. 1. Спектр оптического поглощения 1 мМ этанольного раствора кумарина

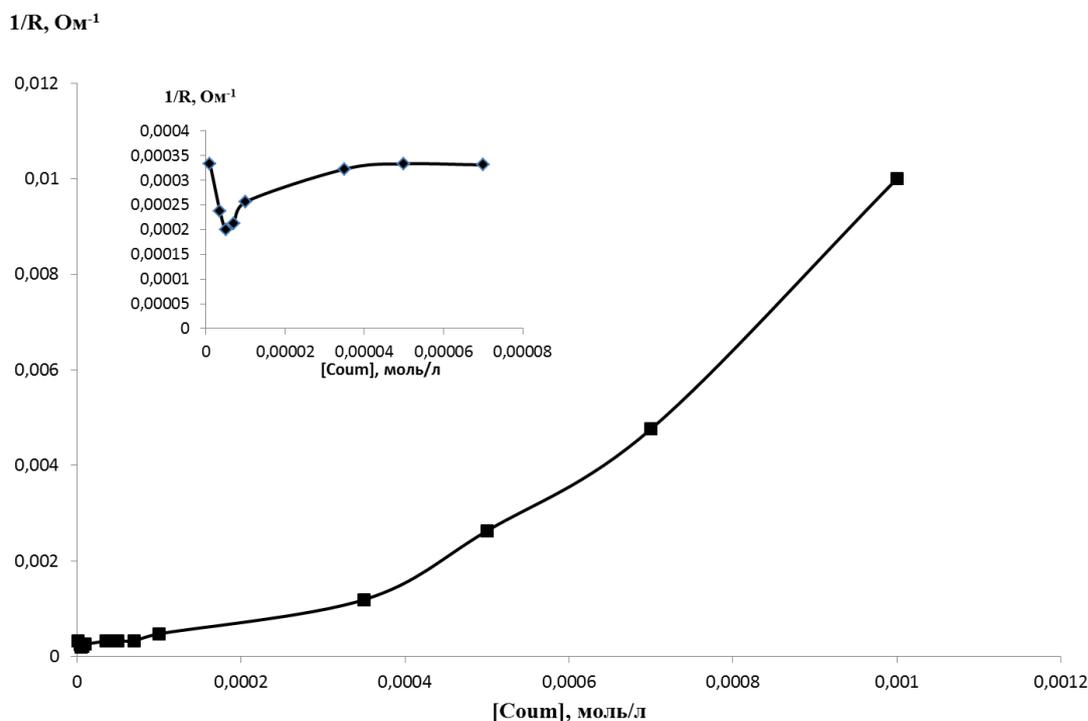


Рис. 2. Зависимость электропроводности водных растворов кумарина от его концентрации. На вставке изменение электропроводности водного раствора кумарина (диапазон концентраций кумарина до 0,008 мМ).

Это может быть связано с переходом формы облака электронной плотности молекулы кумарина от структуры А к структуре Б [3], рис. 3, при которой создается возможность движения электронов проводимости по всей молекуле кумарина, входящего в общую систему электронных (возможно, водородных) связей раствора в целом [4].

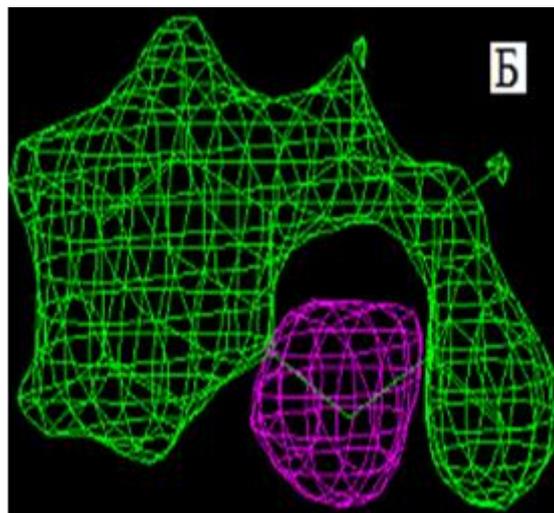
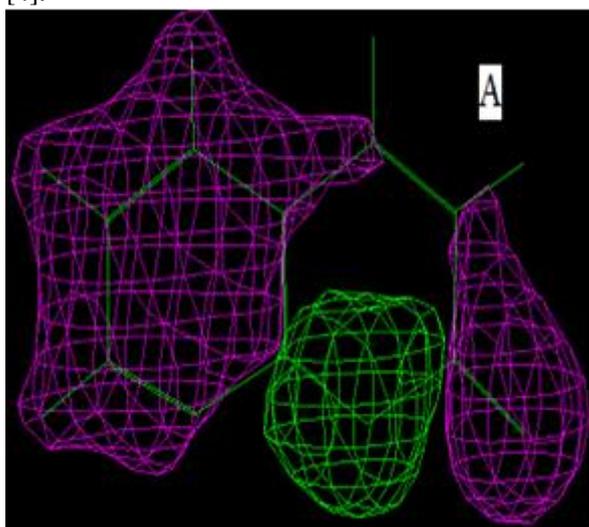


Рис. 3. Форма облака электронной плотности молекулы кумарина: структуры А и Б различаются степенью приближения при расчетах.

Введение в систему молекул этанола и изменение концентрации кумарина, рис.4, резко изменяет общее поведение системы и требует специального обсуждения.

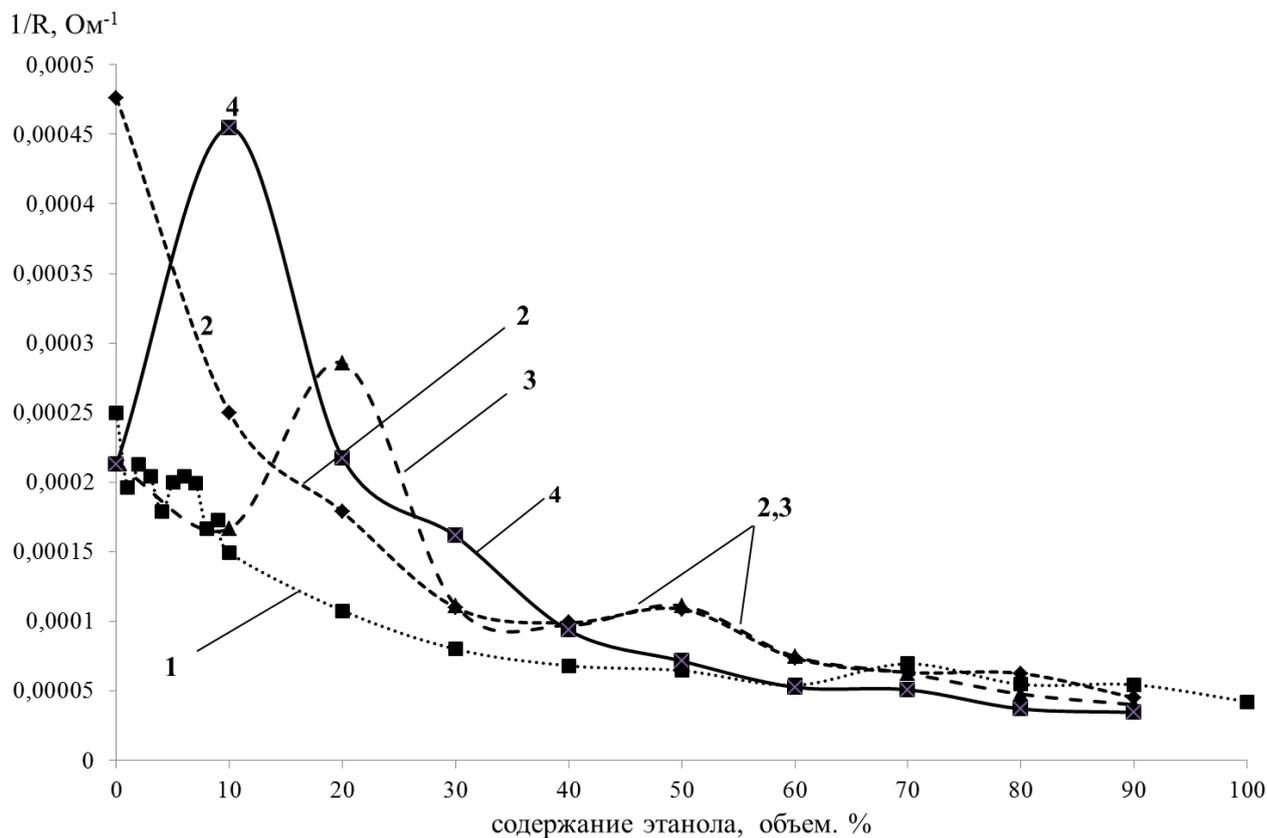


Рис. 4. Зависимость электропроводности водно-спиртовых растворов кумарина от концентрации (мМ): 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.01, 4 – 0.001.

Выводы

Измерена электропроводность (ЭП) и получены электронные спектры водных и водно-этанольных растворов кумарина. Высказано предположение, что ЭП раствора и электронные спектры растворов обусловлены общими для них электронными процессами в электронной оболочке молекул кумарина.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ имени Д.И. Менделеева. Номер проекта 043-2018».

Список литературы

1. Горностаева С.В., Фенин А.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. Влияние состава обратномиллярного раствора на формирование

наночастиц никеля под воздействием γ -лучей // Успехи в химии и химической технологии.- М., 2007. - с. 100-104

2. Антропова И.Г., Фенин А.А., Ревина А.А. Радиационно-химические превращения кумаринов в органических растворителях // Химия высоких энергий, 2007. - Том 41, с. 90-94

3. Муштакова С.П. и др. Основы квантовой механики и квантовой химии. Методы расчета электронной структуры и свойств молекул: Учеб. пос. для студентов хим. фак.- Саратов. Изд. "Новый ветер". 2009.-107 с.

4. Ермаков В.И., Колесников В.А., Щербаков В.В. Растворы электролитов в электромагнитных полях. М.: "Миттель Пресс". 2009. 436 с.

УДК 541.15

Холоимова Н.А., Со Тхуреин, Антропова И.Г., Магомедбеков Э.П.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ ЛАБАЗНИКА

Холоимова Надежда Александровна, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: holoimowa.nadezhda@yandex.ru;

Со Тхуреин, магистр инженерного физико-химического факультета Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Антропова Ирина Геннадьевна, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич, к.х.н., доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследование экстрактов лекарственного растения – лабазника вязолистного рассмотрено в данной работе с точки зрения чувствительности водных экстрактов лабазника к воздействию рентгенолучей. В работе показаны изменения спектров оптического поглощения экстрактов лабазника в присутствии и в отсутствие кислорода в системах.

Ключевые слова: радиационная чувствительность, радиоллиз, *Filipendula ulmária*, спектры оптического поглощения.

RADIATION SENSITIVITY OF *FILIPENDULA ULMARIA* AQUEOUS EXTRACTS INVESTIGATED BY SPECTROPHOTOMETRY

Holoimova N.A., So Thurein, Antropova I.G., Magomedbekov E.P.

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

The study on radiation sensitivity of aqueous extracts of the medicinal herb Filipendula ulmária by the X-rays irradiation has performed. In present work the results on change in optical absorption spectra of Filipendula ulmária extracts of both aerated and deaerated systems are presented.

Keywords: radiation sensitivity, radiolysis, *Filipendula ulmária*, optical absorption spectra.

Исследованию экстрактов лекарственных растений посвящено много работ [1]. Интерес вызывают их компонентный состав с точки зрения произрастания, оценки их функциональной активности, применение в медицине и т.д. В работе внимание уделено лабазнику вязолистному *Filipendula ulmária*, в народе который называют «таволга», ему «приписывают» много свойств: противовоспалительное, общеукрепляющее, противодиабетическое, а также противоопухолевое. Свойства лабазника связаны с его компонентным составом. В состав лабазника входят такие биологически-активные вещества как аскорбиновая кислота, дигидрокверцетин, рутин, ионол, кумарины и другие [2], с которыми связывают антиоксидантные свойства. Наряду с антиоксидантными свойствами данные вещества способны обладать высокой реакционной способностью по отношению к свободнорадикальным реакциям, с которыми связывают многие патологические состояния организма, а также и возникновение раковых заболеваний. Показано, что препараты растительного происхождения активно участвуют в уменьшении количества и вредного действия

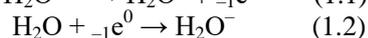
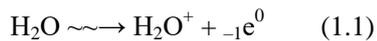
свободных радикалов. В сложных многокомпонентных экстрактах лекарственных растений радиационно-химические превращения связаны с акцептированием различных короткоживущих промежуточных частиц – ионов, радикалов, возбужденных состояний. Генерацию свободных радикалов (гидроксильного радикала, супероксид анион-радикала, пероксильного радикала и других) можно проводить с помощью химии высоких энергий с использованием рентгенолучей. В работе стояла цель в исследовании радиационной чувствительности водных экстрактов лабазника к действию ионизирующего излучения в присутствии и отсутствие кислорода в системе, как модель протекания реакций в условиях гипоксии в живом организме (в деаэрированных условиях).

В работе использованы высушенные побеги и цветки лабазника вязолистного из аптечной сети. Водные экстракты лабазника приготовлены путем смешения 0,5 г сухого сырья в деионизованной воде (фильтры Millipore). Экстракты лабазника получены экстракцией из водного раствора, находящегося около 1 часа на водяной бане для лучшего процесса экстрагирования из сырья. После фильтрации растворы были разбавлены в 10 раз. Облучение

растворов проведено на рентгеновской установке, высоковольтный источник питания Spellman, мощность поглощенной дозы по дозиметру Фрикке равна 3 Гр/с. Деаэрированные растворы получены в проточной кювете путем постоянного продувания инертным газом гелием, после облучения растворы непосредственно измерены на спектрофотометре СФ-2000 при длине оптического пути 1 см в кварцевых кюветах.

Экспериментальная часть

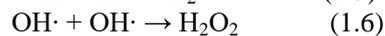
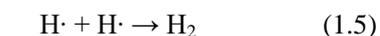
Известно, что одним из продуктов радиолиза воды обнаружен пероксид водорода (реакция 1.6) [3]:



Ионы воды неустойчивы и самопроизвольно распадаются с образованием радикалов $\text{H}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$.



Свободные радикалы перемещаются в жидкой среде и распространяются по всему организму, при этом часть радикалов рекомбинируют друг с другом:



В работе [2] спектрофотометрически зарегистрировано, что спектры поглощения исходного раствора лабазника имеют максимумы поглощения в области 280 нм и 350 нм, а в видимой части спектра показано влияние растворителя на экстракцию в области 500-700 нм веществ, отнесенные к хлорофиллам.

Показано, что 75% этанольный экстракт лабазника эффективнее экстрагирует данные соединения, что аэрированные экстракты лабазника после облучения способны понижать концентрацию перекиси водорода в системе, зарегистрирована антирадикальная активность.

В данной работе рассмотрено влияние кислорода на радиолиз водных экстрактов лабазника. Известно, что кислород обладает защитным эффектом, удаление кислорода путем насыщения растворов инертным газом гелием позволит смоделировать окислительные процессы в исследованных системах и исследовать радиационную чувствительность экстрактов лабазника к действию облучения. Спектры оптического поглощения экстрактов лабазника в присутствии кислорода представлены на рис. 1, показано изменение оптической плотности от дозы.

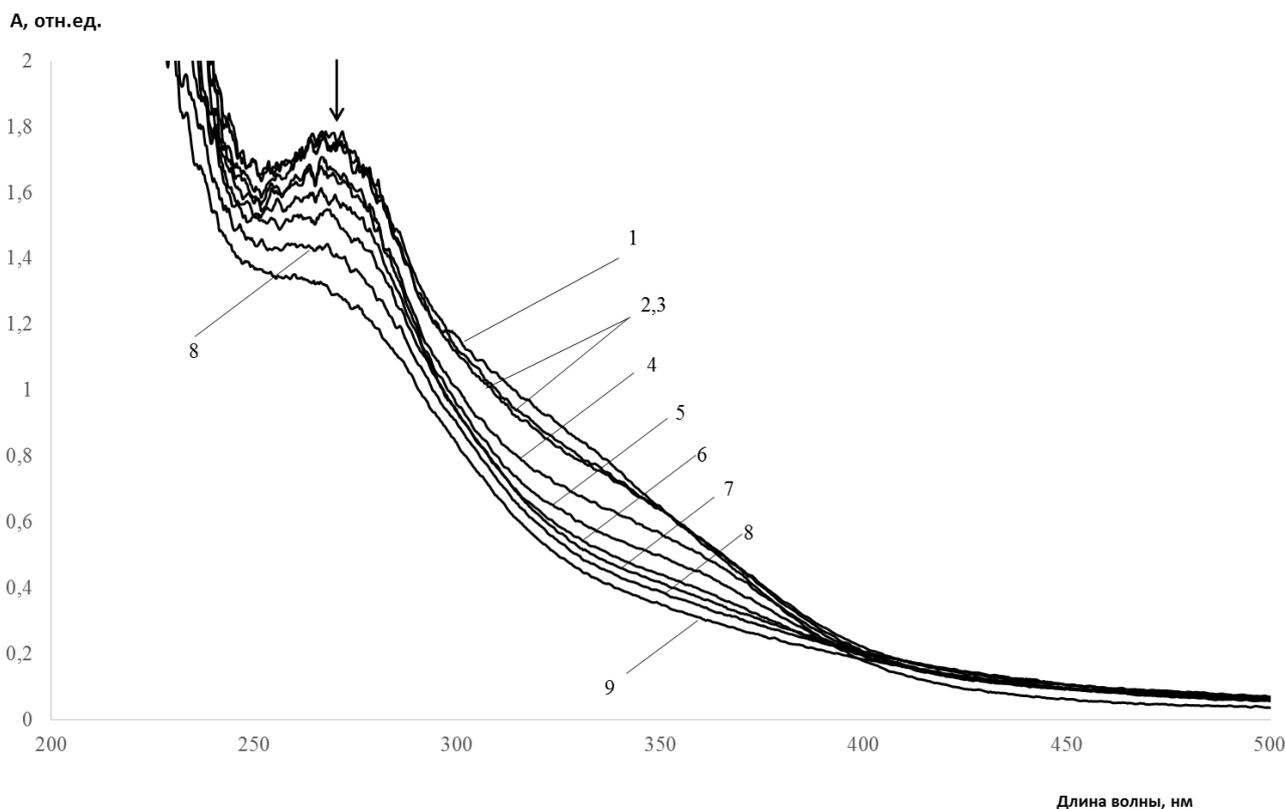


Рис. 1. Изменения спектров оптического поглощения аэрированного водного экстракта лабазника в зависимости от дозы (кГр): 1 - 0, 2 - 0.9, 3 - 1.3, 4 - 2.3, 5 - 4.5, 6 - 7.2, 7 - 10.8, 8 - 14.4, 9 - 18.3.

Показано, что система становится чувствительна к действию облучения, при дозе облучения 0,9 кГр зарегистрировано уменьшение оптической плотности в области 300 – 400 нм. На рис. 2 представлены зависимости изменения оптических плотностей при аналитических длинах волн 270 нм и 350 нм от дозы в присутствии и отсутствие кислорода в системе.

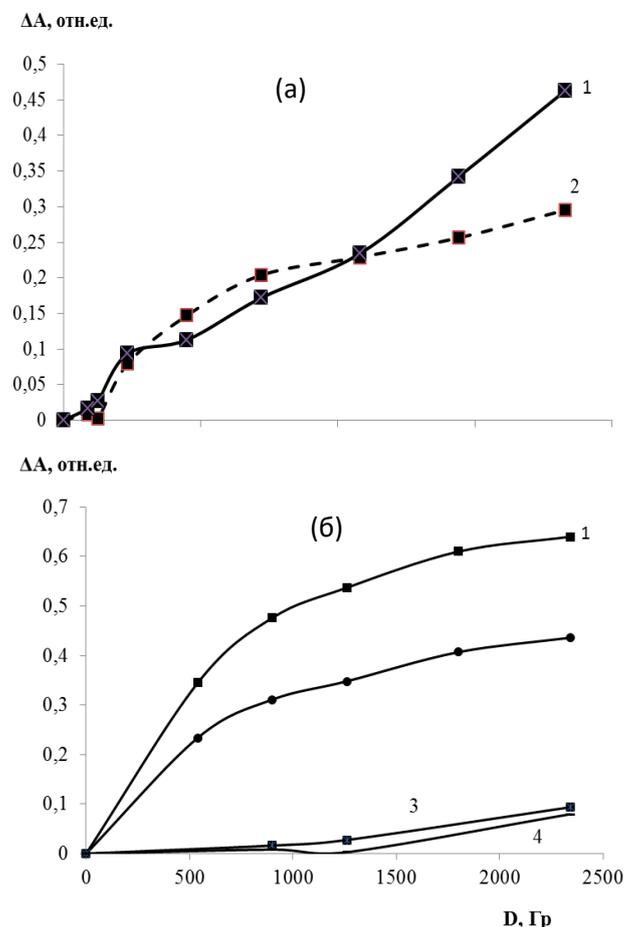


Рис. 2. Зависимости изменения оптических плотностей водных экстрактов лабазника от дозы в аэрированных условиях (а) при 270 нм (1), 350 нм (2); сравнение в деаэрированных условиях при 270 нм (1) и 350 нм (2) и в аэрированных условиях при 270 нм (3) и 350 нм (4).

На рис. 2 (а) показано изменение оптической плотности водного экстракта лабазника после воздействия рентгенолучей до дозы 18,3 кГр. Установлено, что в присутствии кислорода система с экстрактом лабазника достаточно стабильна до 1 кГр. При сравнении зависимостей оптических плотностей (рис. 2(б)) обнаружено, что после воздействия дозой 2 кГр в деаэрированных условиях значения оптической плотности увеличены в 10 раз по сравнению с аэрированными растворами. Установление какие именно компоненты более активны в свободнорадикальных реакциях будет проанализировано в дальнейшем с использованием хроматографических методов.

Выводы

Следовательно, именно с расходом компонентов из экстрактов лабазника связана их высокая антирадикальная активность по отношению к высокорекреационным частицам радиолиза воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 043-2018.

Список литературы

1. Фенольные соединения: функциональная роль растений: сборник научных статей по материалам X Международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты», Москва, 14-19 мая 2018 г. / отв. ред. Н.В. Загоскина – М.: ИФР РАН, - 2018. – 443 стр.
2. Холоимова Н.А., Антропова И.Г. Антирадикальная активность экстрактов лабазника. // Научное сообщество студентов XXI столетия. Естественные науки: сб. ст. по мат. LIX междунар. студ. науч.-практ. конф. № 12 (58). URL: [https://sibac.info/archive/nature/12\(58\).pdf](https://sibac.info/archive/nature/12(58).pdf)
3. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия: Радиолит газы и жидкостей / А. К. Пикаев; ред. В. И. Спицын; АН СССР. Институт физической химии. - М.: Наука, 1986. - Кн. 2 - 440 с.

УДК 544.02

Шестаков И.А., Покальчук В.С., Сазонов А.Б.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИАМИНОКИСЛОТ**Шестаков Илья Андреевич**, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;**Покальчук Вероника Сергеевна**, обучающаяся Института материалов современной энергетики и нанотехнологии**Сазонов Алексей Борисович**, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: absazonov@mail.ru;

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

*Экспериментально установлено, что константы изотопного равновесия трития в растворах глицина, L-серина и транс-L-гидроксипролина изменяются в пределах 1,6 – 1,9. Коэффициенты распределения трития в гидратной оболочке аминокислот изменяются в пределах от 1,1 до 1,6.***Ключевые слова:** тритий, глицин, L-серин, транс-L-гидроксипролин, изотопные эффекты, гидратные оболочки**THERMODYNAMIC ISOTOPE EFFECTS OF TRITIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS OF HYDROXIAMINO ACIDS**

Shestakov I.A., Pokalchuk V.S., Sazonov A.B.

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

*Distribution of tritium atoms in aqueous solutions of hydroxiprolin, serine and glycine has been studied experimentally. Isotope equilibrium constants in the system “water – amino-acid” are within the range from 1.6 to 1.9. The coefficients of isotopic exchange in hydration shells of amino-acids are within the range from 1.1 to 1.6.***Keywords:** tritium, glycine, L-serine, trans-L-hydroxiprolin, isotope effects, hydration shells.

Развитие традиционной ядерной промышленности, перспективное замыкание топливного цикла и использование термоядерных установок для генерации энергии, ставит вопрос о радиологии и дозиметрии трития. Установлено, что при попадании в биологические объекты тритий выводится в виде трех фракций с различными периодами полувыведения. Условно эти три фракции подразделяют на тритий в виде свободной воды в тканях, обменный органически связанный тритий и необменный органически связанный тритий. Тем не менее, общего понимания закономерностей концентрирования трития в различных биологических объектах не существует.

В работе [1] рассматривались химические особенности распределения трития в клетке в результате биохимических процессов. В работе [2] были получены коэффициенты распределения трития в некоторых биополимерах. Изотопные эффекты в водных растворах аминокислот ранее не рассматривались, поэтому целью данной работы является определение параметров распределения трития в растворах некоторых аминокислот. В качестве объекта исследования глицин выбран как наиболее простая аминокислота, а L-серин и транс-L-гидроксипролин для оценки влияния дополнительных заместителей на изотопные эффекты.

Навески исследуемых аминокислоты растворялись в тритиевой воде известной активности. Полученные растворы фасовались в полиэтиленовые и помещались в эксикатор с CaCl₂. Сушка растворов транс-L-гидроксипролина осуществлялась в атмосфере аргона для предотвращения окисления. С интервалом ~1 сутки виалы извлекали, измеряли потерю массы на точных весах, после чего производилась компенсация потери массы дистиллированной неактивной водо и отбор ~1 мг раствора. Измерение активности трития производилось с использованием сцинтилляционной смеси Ultima LLT (Perkin Elmer) на α-β-радиометре 300 SL (Hidex). По полученным результатам строили зависимость доли потерянной активности ($\delta A = \Delta A/A_0$) от доли потерянной массы ($\delta m = \Delta m/m_0$). Решение уравнений материального баланса и изотопного равновесия даёт следующую зависимость δA от δm :

$$\frac{d\delta A}{d\delta m} = \frac{(1 - \delta A) \cdot \sum_i \frac{\alpha_i}{\beta_i} \cdot P_i}{(1 - \delta m) \cdot (1 - X_m) \cdot \sum_i \alpha_i \cdot P_i + X_m \cdot \sum_j K_j \cdot Q_j}, \quad (1)$$

где α_i – коэффициент распределения трития между свободной и i-й формой воды ($i = 1$ – свободная, $i = 2$ – гидратная);

P_i – доля соответствующей формы воды;
 β_i – коэффициент распределения трития между i -й формой воды и паром ($\beta_1 = 1$);
 K_j – коэффициент распределения трития между свободной водой и j -й формой растворенного вещества;
 Q_j – доля соответствующей формы растворенного вещества ($j = 1$ – гидратная, $j = 2$ – безводная форма);
 X_m – массовая доля растворенного вещества.

Величина X_m – массовая доля растворенного вещества в момент отбора пробы:

$$X_m = \frac{x_0}{1 - \delta m}, \quad (2)$$

где x_0 – начальная массовая доля вещества в растворе. Доля связанной воды P_i при каждом значении X_m выражалась следующим образом:

$$P_i = \frac{\mu \cdot n \cdot X_m}{1 - X_m}. \quad (3)$$

Учитывая наличие 2 обменных атомов водорода в воде и N обменных атомов водорода в растворенном веществе, константа реакции изотопного обмена выражалась следующим образом:

$$K = \frac{2 \cdot K'_j}{N \cdot \mu}, \quad (4)$$

где μ – отношение молярной массы воды к молярной массе растворенного вещества.

Соответствие обработки экспериментальных данных проверялось теоретическими расчётами с использованием методов квантовой химии и статистической термодинамики. Расчёт силового поля молекул проводился в программном комплексе Orca [3] в рамках теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP [4] в поле

растворителя COSMO [5] с использованием набора базисных функций 6-311G(dp). Суммарное состояние изотопных форм рассчитывалось в рамках модели гармонического осциллятора:

$$Q = \frac{1}{S} \cdot \prod_{i=1}^{N_V} \frac{e^{-\frac{\Delta \omega_i}{2 \cdot k \cdot T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{k \cdot T}}}, \quad (5)$$

где S – число симметрии молекулы;

N_V – число колебательных степеней свободы;

ω_i – частота нормального колебания;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Константа равновесия реакции изотопного обмена между водой и растворенной аминокислотой K рассчитывалась из соотношения:

$$K = \frac{Q_{H_2O} \cdot Q_T}{Q_{HTO} \cdot Q_H}, \quad (6)$$

где индексы при суммах по состояниям воды (H_2O и HTO) и растворённого вещества (H и T) относятся к обычным и изотопно-замещённым формам соответственно. Усреднение значений K проводилось по всем обменным позициям с учётом их числа.

Экспериментальные данные и их обработка представлены на рисунке 1. Экспериментально определенные константы равновесия изотопного обмена между водой и аминокислотой K_{21} , коэффициенты распределения между гидратной и свободной водой α_{12} , гидратной водой и водяным паром α_2 , среднеквадратичное отклонение Δ , а так же расчётные константы для молекулярной формы и формы внутренней соли, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные и расчётные параметры изотопного обмена в растворах аминокислот

	K_{21}	α_{12}	α_2	$\Delta, \%$	$K_{расч}$
Глицин	1,639	1,57	1,09	1,516	1,475 (1,688)
L-серин	1,635	1,09	0,91	0,946	1,564 (1,716)
транс-L-гидроксипролин	1,989	1,12	0,97	1,978	1,668 (1,772)

Для $K_{расч}$ в скобках – значение константы для внутренней соли аминокислоты.

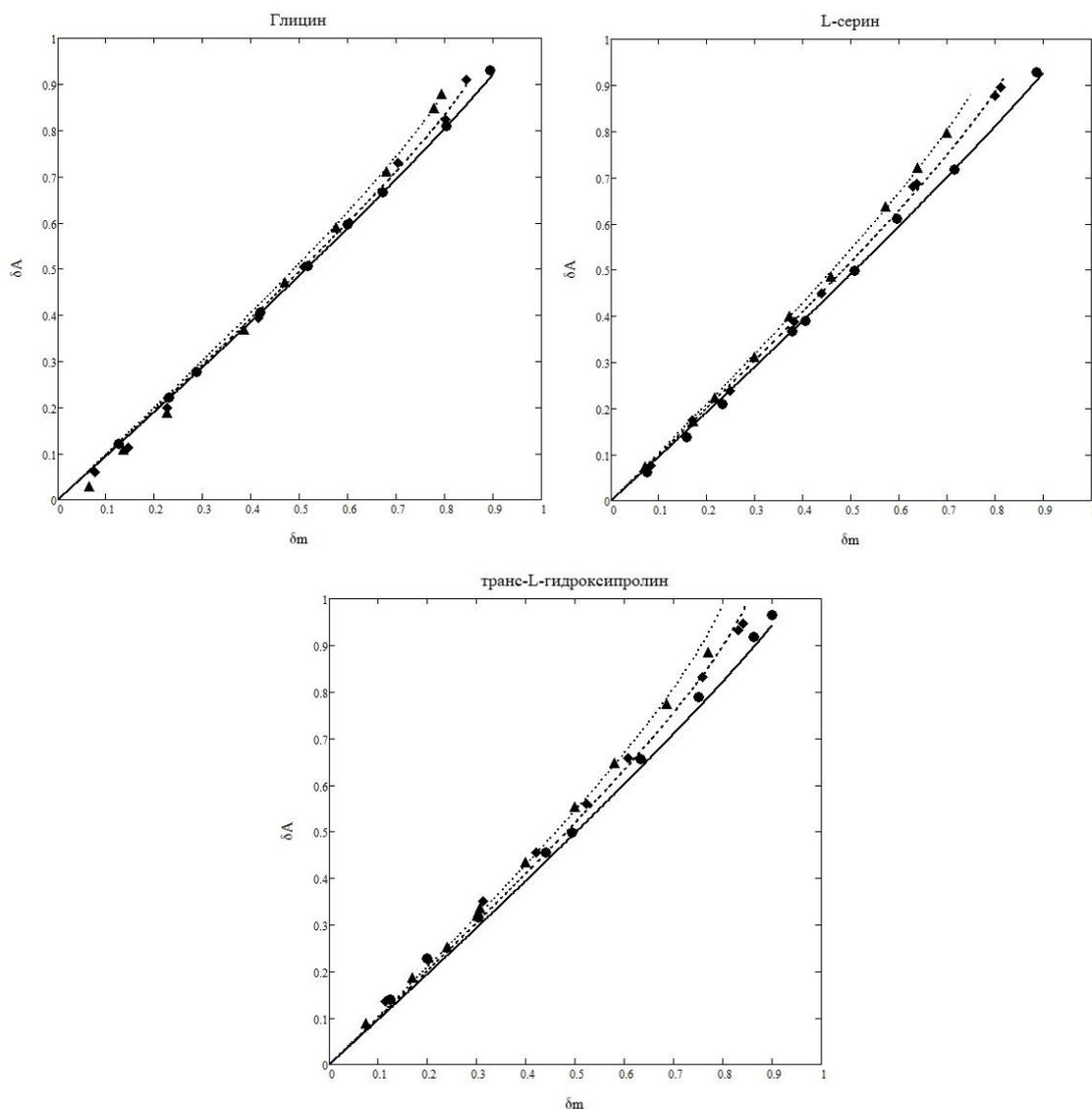


Рисунок 1. Зависимость относительной потери активности от относительной потери массы растворами аминокислот. Точки – экспериментальные данные, линии – расчётная зависимость

Из полученных результатов следует возможность концентрирования трития в обменных атомах аминокислот и гидратных оболочках молекул. Фазовые изотопные эффекты, описываемые коэффициентами α_{12} и α_2 возрастают в ряду L-серин, транс-L-гидроксипролин, глицин, что объясняется возрастающей полярностью данных аминокислот. Квантово-химическое моделирование подтверждает концентрирование трития в обменных атомах аминокислот, при этом константа изотопного равновесия выше для аминокислот в виде внутренней соли.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант №18-33-00225.

Список литературы

1. Diabate S., Strack S. Organically bound tritium //Health physics. – 1993. – Т. 65. – №. 6. – С. 698-712.
2. Baumgärtner F., Donhaerl W. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature //Analytical and bioanalytical chemistry. – 2004. – Т. 379. – №. 2. – С. 204-209.
3. Neese F. The ORCA program system //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Т. 2. – №. 1. – С. 73-78.
4. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density //Physical review B. – 1988. – Т. 37. – №. 2. – С. 785.
5. Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1993. – №. 5. – С. 799-805.

УДК 544.02

Хорошилова К.Д., Кондакова Ю.В., Сазонов А.Б.

ОБМЕН ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕЖДУ ВОДОЙ И ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ**Хорошилова Кристина Дмитриевна**, студент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;**Кондакова Юлия Владимировна**, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;**Сазонов Алексей Борисович**, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии.

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Проведено исследование распределения лабильного трития в системах «полимер – вода – ацетонитрил». В качестве объектов исследования использовались целлюлоза, хитозан и поливиниловый спирт. Полученные результаты позволяют заключить о концентрировании трития в функциональных группах всех трех полимеров.

Ключевые слова: синтетические полимеры, природные полимеры, целлюлоза, хитозан, поливиниловый спирт, тритий, изотопные эффекты.

EXCHANGE OF ISOTOPES OF HYDROGEN BETWEEN WATER AND NATURAL AND SYNTHETIC POLYMERS

Khoroshilova K.D., Kondakova J.V., Sazonov A.B.

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

A study of labile tritium distribution in the “polymer – water – acetonitrile” systems has been done. Cellulose, chitosan and polyvinyl alcohol were used as objects of the study. The results show the concentration of tritium in hydroxyl and amino-groups of the polymers.

Keywords: synthetic polymers, natural polymers, cellulose, chitosan, polyvinyl alcohol, tritium, isotopic effects.

В настоящее время пока не существует экономичных процессов для извлечения или удержания трития (^3H) в реакторах с водяным контуром. Одно из направлений поиска подходящей разделительной системы связано с сорбционными процессами. Использование сорбента, имеющего в своем составе водород, обменивающийся с водородом воды, позволило бы реализовать сорбционный процесс разделения в системе "твердое тело – жидкая вода" или "твердое тело – водяной пар".

Проведенные ранее эксперименты с углеводами [1] (глюкозой, фруктозой и т.п.) дают основания полагать, что в полимерах, содержащих гидроксильные группы, концентрирование трития будет характеризоваться близкими по величине константами равновесия (т.е. 1,5-2,0). В связи с этим такие природные полимеры, как целлюлоза и хитозан, или искусственный поливиниловый спирт (ПВС), являясь легкодоступными, могут рассматриваться как первоочередные объекты исследования.

Для подтверждения этого были проведены следующие опыты. В стеклянные флаконы помещали целлюлозу и добавляли к ней известные количества тритийсодержащей воды и ацетонитрила. Полученную смесь плотно закрывали парафиновой и полиэтиленовой пленками. С различным интервалом времени флаконы вскрывали, радиоактивную смесь перекладывали в пробирки и центрифугировали в течение 15 минут на 13 000 оборотах. С помощью шприца собирали надосадочную жидкость и пропускали через фильтр Millipore. Фильтрат

собирали в полиэтиленовые виалы, измеряли его массу, после чего добавляли жидкий сцинтиллятор и проводили измерение активности на радиометре Hidex 300 SL. Небольшое количество фильтрата отбирали в кюветы для спектрофотометрического анализа на содержание воды в растворе.

Для исследования распределения трития между водой и целлюлозой в характерной для нее стадии набухания была приготовлена аналогичная партия образцов с добавлением безводного хлорида кальция. Для хитозана и ПВС опыты были проведены аналогичным образом.

Обработку экспериментальных данных вели с использованием следующих соотношений.

Количество твердого вещества, моль:

$$n(m\text{в}) = \frac{m(m\text{в})}{M \cdot n}, \quad (1)$$

где n – число обменных атомов;

M – молярная масса, г/моль;

$m_{\text{тв}}$ – масса исходного твердого вещества, г.

Количество отобранной жидкости, моль:

$$n(\text{ж}) = \frac{m(\text{ж}) \cdot \% \text{H}_2\text{O}}{M \cdot n}, \quad (2)$$

где $m_{\text{ж}}$ – масса жидкости, отобранной на анализ, г;

$\% \text{H}_2\text{O}$ – содержание воды в отобранной жидкости.

Начальная активность смеси, Бк:

$$A(0) = \frac{A(\text{онп}) \cdot m(s)}{m(\text{онп})}, \quad (3)$$

где $A_{\text{онп}}$ – активность начального раствора, Бк;

$m_{\text{онп}}$ – масса начального раствора, отобранная на измерение, г;

m_s – общая масса смеси, г.

Активность отобранной жидкости:

$$A(\text{ж}) = \frac{A(\text{изм}) \cdot m(s)}{m(\text{ж})}, \quad (4)$$

где $A_{\text{изм}}$ – активность надосадочной жидкости, измеренная на радиометре, Бк.

Отношение удельных мольных активностей:

$$\frac{a(m\text{в})}{a(\text{ж})} = \left(\frac{A(0)}{A(\text{ж})} - 1 \right) \cdot \frac{n(\text{ж})}{n(m\text{в})}, \quad (5)$$

Степень приближения к равновесию:

$$\varepsilon = \frac{\frac{a(m\text{в})}{a(\text{ж})}}{K(\text{теор})}, \quad (6)$$

где $K_{\text{теор}}$ – теоретическая константа равновесия.

Теоретическая оценка констант изотопного равновесия производилась с помощью квантово-статистических расчетов. Для этого с помощью программы FireFly методом RM1 были рассчитаны силовые поля молекул воды и исследуемых полимеров в равновесной геометрии и определены частоты колебаний. Для расчета колебательных сумм по состояниям использовали приближение независимых гармонических осцилляторов:

$$Q = \frac{1}{s} \prod_{i=1}^{N_{\text{осц}}} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}, \quad (7)$$

где h – постоянная Планка;

k – константа Больцмана;

T – абсолютная температура;

ω_i – частота колебания;

N – число колебательных степеней свободы;

s – число симметрии молекулы.

Поступательные и вращательные суммы по состояниям не включались в расчет, так как в жидкости соответствующие виды движений приобретают характер межмолекулярных колебаний с низкими частотами, практически не дающими вклада в константу равновесия.

Константы равновесия реакций изотопного обмена между водой и полимерами выражали как отношение произведений сумм по состояниям продуктов реакции и реагентов:

$$K = Q_{\text{H}_2\text{O}} \times Q_{\text{T-полимер}} / Q_{\text{HTO}} \times Q_{\text{H-полимер}}, \quad (8)$$

Результаты расчетов для реакции обмена тритием между полимерами и водой представлены в таблице 1 для метода RM1.

Таблица 1. Константы равновесия реакции замещения водорода тритием в полимерах ($T = 293 \text{ K}$)

Соединение	Расчетная константа равновесия, K
Целлюлоза	1,575
Хитозан	1,706
ПВС	1,572

Таким образом, для исследования распределения трития был разработан метод, основанный на выдерживании смеси различное время с последующим анализом изотопного состава жидкой фазы. При обработке использовалась модель, представляющая собой результат решения уравнения материального баланса и изотопного

равновесия в рассматриваемой системе. Найденное экспериментально отношение мольных активностей $a_{m\text{в}}/a_{\text{ж}}$ делили на константу равновесия K , полученную методом квантово-статистического расчета.

Для обработки полученных данных использовалась система координат «время выдержки t – степень приближения к равновесию ε ». Динамика степени приближения к равновесию в случаях целлюлозы и хитозана изображена на рисунке 1. По результатам проведенного исследования можно увидеть довольно слабое концентрирование трития в природных полимерах (хитозан и целлюлоза). Однако добавление к ним хлорида кальция приводит к заметному увеличению степени изотопного обмена Н-Т за то же время. Объяснением этому служит процесс лучшего внутримоллекулярного набухания полимеров в присутствии ионов электролита и, соответственно, ускорение изотопного обмена.

Расчитанные методом RM1 константы равновесия для реакции обмена тритием между водой и полимерами > 1 . Это говорит о том, что во всех исследованных системах равновесие реакции изотопного обмена смещено в сторону образования тритиевых форм полимеров. Отсюда можно заключить, что тритий способен концентрироваться в данных полимерах при соответствующем их набухании.

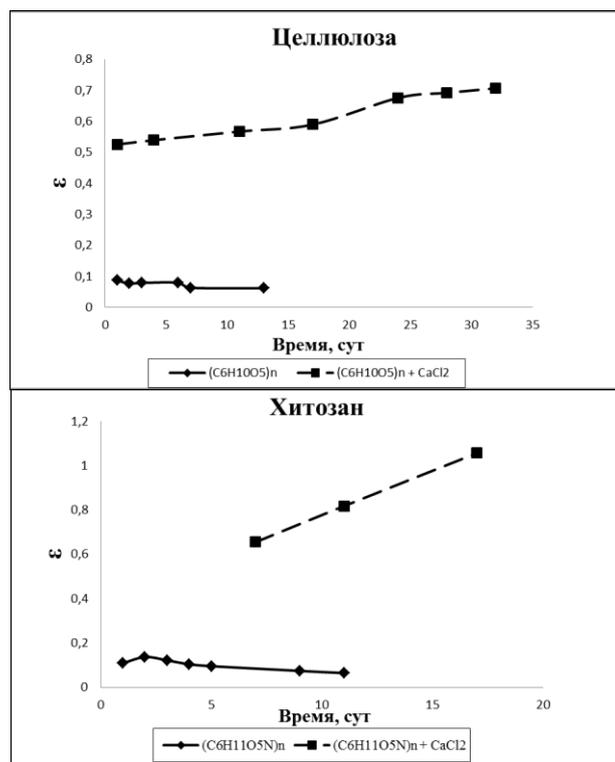


Рис. 1. Зависимость степени приближения к равновесию от времени выдержки

Дополнительно была исследована температурная зависимость константы равновесия для исследуемых полимеров. Результаты представлены на рисунке 2.

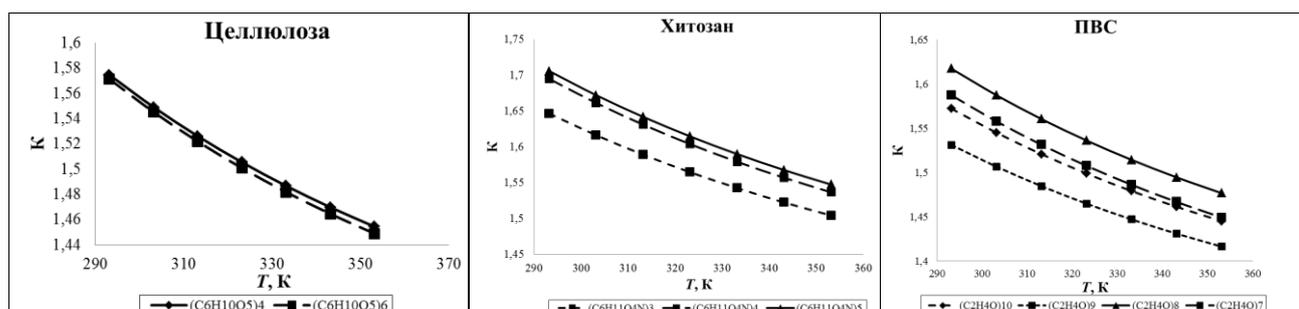


Рис. 2. Графики температурной зависимости константы равновесия

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что существует слабая температурная зависимость константы равновесия изотопного обмена между водой и данными полимерами. Также по сходимости кривых, соответствующих разному числу звеньев мономера, можно сделать вывод, что их количество не влияет на константу равновесия для целлюлозы, начиная с 6 звеньев мономера, а для хитозана, начиная с 5-и мономеров в цепочке полимера. Для ПВХ сходимость результатов носит колебательный характер и действительными значениями следует считать результаты для 7 и 10 мономеров, так как они почти не различаются.

С помощью графика в координатах « $1/T - \ln(K)$ » были рассчитаны энтальпии изотопного обмена Н/Т, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2. Рассчитанные значения энтальпии реакции изотопного обмена Н/Т

Вещество	Количество мономеров	ΔH , кДж/моль
Целлюлоза	4	1,162
	6	1,142
Хитозан	3	1,296
	4	1,404
	5	1,400
Поливиниловый спирт	7	1,305
	8	1,299
	9	1,127
	10	1,213

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что температурная зависимость действительно слабая во всех исследуемых полимерах, что делает их перспективными для использования в качестве сорбентов для извлечения трития из тритийсодержащего водяного пара.

Эта работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 18-33-00225

Список литературы

1. А.О. Марьянац, И.А. Шестаков, О.С. Горшкова, А.Б. Сазонов. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Вопросы радиационной безопасности. – 2017. – Т. 2017, № 1. – С. 80–87.
2. Alex A. Granovsky, Firefly version 8.0.0, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)

УДК 544.02

Королева В.С., Шестаков И.А., Сазонов А.Б.

ИЗОТОПНОЕ РАВНОВЕСИЕ ДЕЙТЕРИЯ И ТРИТИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ И УГЛЕВОДОВ**Королева Виктория Сергеевна**, студент 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, email: finifi.vik@gmail.com**Шестаков Илья Андреевич**, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии,**Сазонов Алексей Борисович**, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе было исследовано распределение тяжелых изотопов водорода, дейтерия и трития, между молекулами воды и углеводов в их растворах. Было обнаружено, что равновесные константы реакций изотопного обмена практически не зависят от температуры и концентрации растворов. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими расчетами, проведенными с использованием методов квантовой химии (MP2 и RM1)

Ключевые слова: тритий, дейтерий, углеводы, коэффициент распределения, константа равновесия, изотопный обмен.

DEUTERIUM AND TRITIUM EQUILIBRIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS OF CARBOHYDRATES

Koroleva V.S, Shestakov I.A, Sazonov A.B.

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

Deuterium and tritium distribution between water and carbohydrates (fructose, glucose and sucrose) in their solutions had been studied. It was found that equilibrium constants in isotope exchange reactions slightly depended on temperature and concentration. Experimental results are consisted with theoretical calculations based on quantum chemical theory (MP2 and RM1 methods).

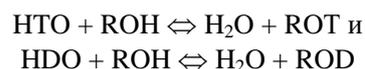
Keywords: tritium, deuterium, carbohydrates, partition ratio, equilibrium constant, isotopic exchange.

Деятельность предприятий ядерного топливного цикла связана с образованием большого количества жидких радиоактивных отходов, содержащих тритий. Тритий является одним из самых подвижных радионуклидов. В настоящее время не существует барьеров, препятствующих поступлению трития в окружающую среду: ни биологических, ни искусственных. На атомных станциях тритий образуется в двух формах: HT и HTO. Тритий в форме молекулярного водорода HT легко проникает сквозь дефекты конструкционных материалов и, окисляясь, попадает в воздух производственных помещений в форме воды HTO.

Изотопы водорода обладают наиболее ярко выраженными равновесными химическими изотопными эффектами. В связи с этим представляет интерес, каким образом они распределяются в различных функциональных группах органических веществ. Таким образом, целью данной работы является изучение распределения трития между молекулами воды и углеводов в растворе. Поскольку использование трития в работе приводит к образованию радиоактивных отходов, то для отработки методики проведения эксперимента были использованы растворы, содержащие нерадиоактивный тяжелый водород – дейтерий.

Для изучения были выбраны моносахариды глюкоза и фруктоза, а также сахароза. Для

установления термодинамических констант равновесия реакций



Была разработана методика, основанная на частичном испарении воды из растворов углеводов различных концентраций, меченных тяжелым изотопом водорода (дейтерием либо тритием) при различных температурах с последующим определением изотопного состава конденсата.

Полученные экспериментальные значения сравнивались с результатами квантостатистических расчетов констант равновесия, определяемых в приближении независимых гармонических осцилляторов. Для расчета были использованы два метода: полуэмпирический RM1 и неэмпирический MP2 [1]. Поскольку моносахариды обладают структурной и пространственной изомерией, то были выбраны только их наиболее распространенные в растворах аномеры, а именно β -D-глюкопираноза и β -D-фруктопираноза.

По результатам расчета были определены частоты колебаний различных форм воды (H₂O, HTO, HDO), незамещенных форм углеводов, а также углеводов, в которых один из обменоспособных

атомов протия замещен на дейтерий либо тритий (обменоспособные атомы водорода – только те, что входят в гидроксильные группы). Далее были рассчитаны соответствующие колебательные суммы по состояниям:

$$Q = \frac{1}{s} \prod_{i=1}^{N_{кол}} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка,
 k – константа Больцмана,
 T – абсолютная температура,
 ω_i – частота колебания,
 $N_{кол}$ – число колебательных степеней свободы,
 s – число симметрии молекулы.

Константы равновесия реакции изотопного обмена находятся как отношение произведений сумм по состояниям продуктов реакции и исходных веществ:

$$K = \frac{Q_{H_2O} \cdot Q_{D(T)-углевод}}{Q_{HD(T)O} \cdot Q_{H-углевод}}, \quad (2)$$

Для обработки результатов экспериментов с дейтерием были использованы уравнения динамики испарения (3) и материального баланса изотопного обмена (4):

$$\frac{dC}{dm} = c_g = \frac{1}{\alpha_1} x_{11} c_L + \frac{1}{\alpha_2} x_{12} \alpha_{12} c_L, \quad (3)$$

$$c^* m_{y_{21}} + c_0 m_{H_2O} = c_L m_{H_2O} x_{11} + c_L m_{H_2O} x_{12} \alpha_{12} + m_{y_{21}} K c_L, \quad (4)$$

где c_g – концентрация дейтерия в дистилляте;
 c_L – концентрация дейтерия в воде раствора;
 α_1 – коэффициент разделения жидкость-пар для свободной воды;

α_2 – коэффициент разделения жидкость-пар для связанной воды;
 α_{12} – коэффициент распределения между свободной и связанной водой;
 x_{11} – доля свободной воды в растворе;
 x_{12} – доля связанной воды в растворе;
 c^* – исходное содержание дейтерия в углеводе;
 c_0 – исходное содержание дейтерия в воде.

После решения уравнений (3) и (4) совместно получаем следующее уравнение для расчета констант равновесия:

$$K = \frac{(\frac{c_0}{R_m} + \frac{c_{nat}}{F})(1 + (\frac{\alpha_{12}}{\beta} - 1)c^N)}{\alpha_1 c_g} - \frac{1 + (\alpha_{12} - 1)c^N}{R_m}, \quad (5)$$

где

$$R_m = c_m / (1 - c_m), F = c_{nat} / c^*, x_{12} = c^N, x_{11} = 1 - c^N, \alpha_2 = \alpha_1 \beta$$

Считая, что $\beta = 1$, $\alpha_{12} = 1$, получаем окончательное уравнение для расчета:

$$K = \frac{(\frac{c_0}{R_m} + \frac{c_{nat}}{F})}{\alpha_1 c_g} - \frac{1}{R_m}, \quad (6)$$

В таблице 1 приведены экспериментальные и расчетные значения констант изотопного равновесия в системах с дейтерием. Все значения здесь слабо отличаются от единицы, что говорит о том, что дейтерий не концентрируется в молекулах углеводов. Кроме того, температурная зависимость констант оказывается весьма слабой. Если говорить о концентрационной зависимости, то можно сказать, что существует некоторая тенденция к увеличению констант равновесия с уменьшением концентрации (что особенно явно наблюдается в случае глюкозы), но в целом разница незначительна и может определяться погрешностями в отборе проб и измерении концентрации дейтерия.

Таблица 1. Константы равновесия в системах с дейтерием

	RM1, 343-293 К	MP2, 343-293 К	Эксперимент 343-293 К
Глюкоза	0,95-1,0	0,97-1,02	1,20-0,95 (30%) 0,99-0,90 (60%)
Фруктоза	0,94-1,0	1,01-1,09	1,08-0,91
Сахароза	1,0-1,05	-	1,06-0,92

При обработке результатов экспериментов с дейтерием не учитывалось изменение концентрации раствора в ходе испарения в силу того, что отбиралось малое количество пробы. Поскольку такой отбор может приводить к возникновению целого ряда ошибок, то в случае трития отбиралось большее количество конденсата, и изменение концентрации учитывалось при составлении математической модели процесса. Для расчета были использованы уравнения динамики испарения (7) и материального баланса изотопного обмена (8):

$$\frac{dA}{dm} = -\left(\frac{\alpha_{11} x_{11}}{\alpha_1} + \frac{\alpha_{12} x_{12}}{\alpha_2}\right), \quad (7)$$

$$A_0 - A = A_L a_{11} m_1 x_{11} + a_{12} m_1 x_{12} + a_{22} m_2 x_{22} + a_{21} m_2 x_{21}, \quad (8)$$

где A_0 – исходная активность раствора;
 A – активность конденсата;
 A_L – активность кубового остатка;
 α_{12} – коэффициент распределения между свободной и связанной водой;
 x_{22} – доля углевода, связанного с углеводом;

x_{21} - доля углевода, связанного с водой;
 a_{11} – удельная активность свободной воды;
 a_{12} - удельная активность связанной воды;
 a_{22} - удельная активность углевода, связанного с углеводами;
 a_{21} - удельная активность углевода, связанного с водой.

Решая уравнения (7) и (8) совместно, получаем выражение для расчета констант изотопного обмена:

$$\ln \frac{A_L}{A_0} = \int_{c_m}^{c_m^0} \frac{dc_m}{c_m} \frac{\frac{x_{11}}{\alpha_1} + \frac{\alpha_{12}x_{12}}{\alpha_2}}{(1-c_m)(x_{11} + \alpha_{12}x_{12}) + c_m(K_{21}x_{21} + K_{22}x_{22})}, \quad (9)$$

Для упрощения расчета примем, что:

- 1) Растворенное вещество не влияет на изотопное равновесие между водяным паром и конденсированной фазой $\alpha_{\text{фаз}} = \alpha_1 = \alpha_2$;
- 2) Константы равновесия между водой и растворенным веществом не зависят от концентрации углевода $K_{21} = K_{22} = K_2$;
- 3) Доля связанной воды в координационной сфере растворенного вещества описывается простой степенной зависимостью $x_{12} = c_m^N$, $x_{11} = 1 - c_m^N$.

С учетом всех допущений уравнение (7) преобразуется в следующее выражение:

$$\ln \frac{A_L}{A_0} = \int_{c_m}^{c_m^0} \frac{dc_m}{c_m} \frac{\frac{1-c_m^N}{\alpha_1} + \frac{\alpha_{12}c_m^N}{\alpha_1}}{(1-c_m)(1-c_m^N + \alpha_{12}c_m^N) + c_m K_2}, \quad (10)$$

Пусть неизвестные параметры описываются следующими зависимостями

$$\alpha_{12} = A e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (11)$$

$$K_2 = K e^{-\frac{E_K}{RT}}, \quad (12)$$

$$N = n e^{-\frac{E_n}{RT}}, \quad (13)$$

Тогда параметры подбираются таким образом, чтобы минимизировать ошибку между левой и правой частями уравнения (10).

Зависимости логарифмов констант изотопного равновесия от обратной температуры показаны на Рис. 1. Видно, что расчетные данные по абсолютной величине хорошо согласуются с экспериментом, что говорит о том, что эксперимент был проведен правильно и были подобраны корректные математические модели. Характер экспериментальных зависимостей не совпадает с расчетом, что объясняется тем, что используемые методы не рассматривают межмолекулярные взаимодействия, с существованием которых, скорей всего, и связано данное несоответствие.

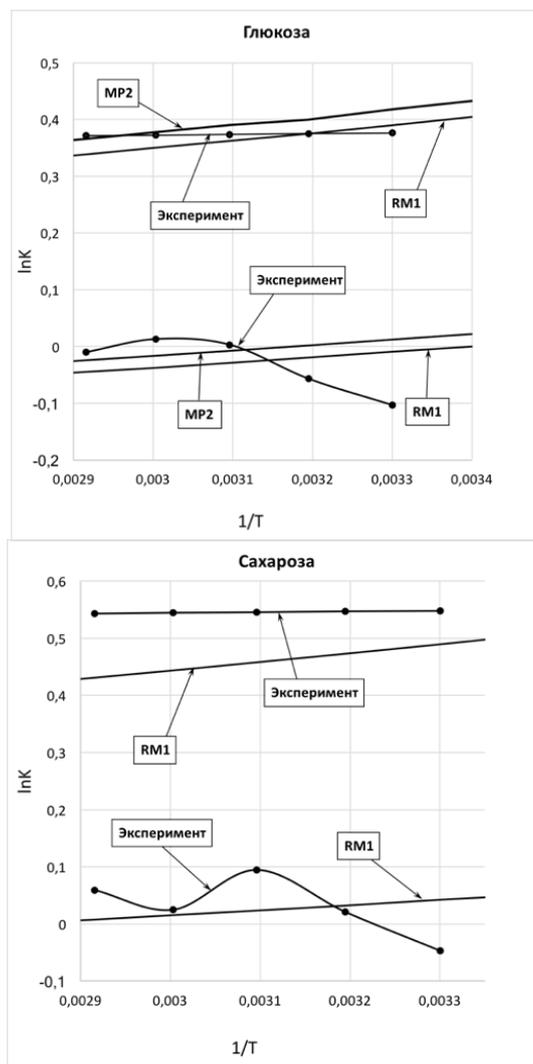


Рис. 1 Константы равновесия для систем вода-глюкоза и вода-сахароза

Выводы

- Дейтерий, в отличие от трития, не концентрируется в молекулах углеводов. Тритий же концентрируется с достаточно высоким коэффициентом распределения.
- Константы изотопного обмена в системах вода-углевод практически не зависят от температуры в интервале 30-70 °С.
- Изотопные эффекты водорода в растворах углеводов можно оценивать при помощи квантовохимического моделирования силового поля молекул. При этом удовлетворительные результаты получаются уже при использовании современных полуэмпирических методов.

Эта работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 18-33-00225.

Список литературы:

1. Квантово-химические расчеты проводились в программе orca «Neese F. The ORCA program system» //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Т. 2. – №. 1. – С. 73-78.

УДК 544.02

Кондакова Ю.В., Хорошилова К.Д., Сазонов А.Б.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кондакова Юлия Владимировна, аспирант, кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Хорошилова Кристина Дмитриевна, студент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Сазонов Алексей Борисович, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: absazonov@mail.ru;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Проведено исследование распределения трития между водяным паром и водными растворами солей щелочных металлов. В качестве объекта исследования использовался хлорид лития. Для прогнозирования влияния ионного радиуса катиона на константу термодинамического изотопного обмена проведены теоретические расчеты для хлоридов натрия и калия. По полученным данным можно сделать вывод, что гидратные оболочки ионов и ионных пар во всех случаях заметно обогащены тритием.

Ключевые слова: хлорид лития, тритий, гидратные оболочки, водные растворы, изотопные эффекты, коэффициент разделения

THERMODYNAMIC ISOTOPE EFFECTS OF TRITIUM IN ALKALINE METALS CHLORIDE SOLUTION

Kondakova J.V., Horoshilova K.D., Sazonov A.B.

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

A study of tritium distribution between water vapor and aqueous solutions of alkaline metal salts has been performed. Lithium chloride was chosen as a subject of the study. In order to predict the influence of the ionic radius of the cation on the thermodynamic isotope exchange constant, theoretical calculations were carried out for both sodium and potassium chlorides. According to the data obtained we can conclude that hydration shells of the solutes are remarkably enriched with tritium.

Keywords: lithium chloride, tritium, hydration shells, aqueous solutions, isotope effects, separation ratio

Тритий (^3H , T) – мягкий β -излучатель, как правило, считающийся не слишком радиотоксичным радионуклидом. Тем не менее, на атомных электростанциях в результате процессов тройного деления образуются большие количества трития. При распаде вне организма тритий практически не представляет опасности, так как энергия его β -частиц невелика (не более 18,6 кэВ). Однако при поступлении в виде тритированной воды (НТО) в организм человека, тритий способен обмениваться с атомами водорода биологически активных молекул [1]. Следовательно, тритий нужно улавливать, а затем концентрировать непосредственно на тех предприятиях ядерной энергетики, где возможно его попадание в окружающую среду. В связи с этим широкое и систематическое изучение реакций изотопного обмена водорода обращено на поиск и разработку оптимальной разделительной системы. Таким образом, целью нашей работы стало изучение равновесных свойств системы, пригодной для разделения изотопов водорода физико-химическим методом. Для этого нами было исследовано изотопное равновесие трития в системе «водяной пар – водный раствор LiCl» при различных температурах T .

В эксперименте использовался хлорид лития (содержание не менее 99,2%). Раствор готовился из навески сухого вещества и дистиллированной воды с добавлением метки НТО до достижения удельной активности раствора 1-2 кБк/г. Для исследования поведения трития, рассматривались разные концентрации хлорида лития (от 5 до 25%). От приготовленного раствора отбирались пробы массой около 200-300 г и отправлялись на дальнейшее испарение. Разделение велось с помощью ротационного испарителя. Смесь в сырьевой колбе нагревалась до требуемой температуры опыта (от 30 до 80°C с шагом 10°C). Процесс испарения начинался после вакуумирования системы. После сбора необходимого объема конденсата процесс останавливался. Масса конденсата и кубового остатка соли определялась на технических весах. Активности образцов кубового остатка и конденсата определялась с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Hidex SL300.

Для обработки результатов измерений была разработана модель, представляющая собой результат решения уравнений материального баланса и динамики испарения в системе «свободная вода – связанная вода – растворенное вещество».

Согласно этой модели, уравнение динамики испарения выглядит следующим образом:

$$-\frac{dA}{dm_1} = \frac{a_0 \cdot P_0}{\alpha_0} + \frac{a_1 \cdot P_1}{\alpha_1}, \quad (1)$$

$$\alpha_1 = a_1 \cdot \alpha_{10}, \quad (2)$$

где, A – активность дистиллята;
 m_1 – масса воды в исходном растворе;
 a_0, a_1 – удельная активность свободной и связанной воды соответственно;
 α_0 – коэффициент разделения трития между свободной водой и равновесным паром;
 α_1 – коэффициент разделения трития между связанной водой и равновесным паром;
 α_{10} – константа изотопного равновесия трития между свободной и связанной водой;
 P_0, P_1 – доля свободной и связанной воды соответственно ($P_0 + P_1 = 1$) – выражаются через мольную долю растворенного вещества x как

$$P_1 = x^L, \quad (3)$$

где $L > 0$ – некоторый параметр.

Уравнение материального баланса:

$$A_0 - A = (a_0 \cdot P_0 + a_1 \cdot P_1) \cdot m_1, \quad (4)$$

где, A_0 – начальная активность воды в исходном растворе.

Соотношение коэффициентов разделения α_1 и α_0 и константу равновесия α_{10} можно представить в следующем виде:

$$\beta = \alpha_1 / \alpha_0, \quad (5)$$

$$\alpha_{10} = B \cdot e^{\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (6)$$

Тогда после введения вместо массы воды m_1 массовой доли растворенного вещества C_m , подстановок и интегрирования выражение (1) будет выглядеть следующим образом:

$$\ln\left(\frac{A_L}{A_0}\right)^{\alpha_0} = \int_{C_{m0}}^{C_m} \frac{dC_m}{C_m \cdot (1 - C_m)} \cdot \frac{(1 - x^L) + x^L \cdot \frac{\alpha_{10}}{\beta}}{(1 - x^L) + x^L \cdot \alpha_{10}}, \quad (7)$$

где A_L – активность кубового остатка.

Обработка результатов эксперимента проводилась путем подбора параметров $L, \Delta H, \beta$ и B до достижения минимального среднеквадратичного отклонения значений правой и левой частей выражения (7) при всех температурах и концентрациях LiCl. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты подбора параметров

L	ΔH , Дж/моль	β	B
0,25	600	1,05	1,25

Экспериментальные данные представлялись в виде зависимости логарифма коэффициента

разделения трития ($\ln \alpha$) от температуры ($1000/T$). Полученные результаты представлены точками на рис. 1. На рис. 2 представлены экспериментальные данные в виде зависимости коэффициента разделения Н-Т от массовой доли хлорида лития.

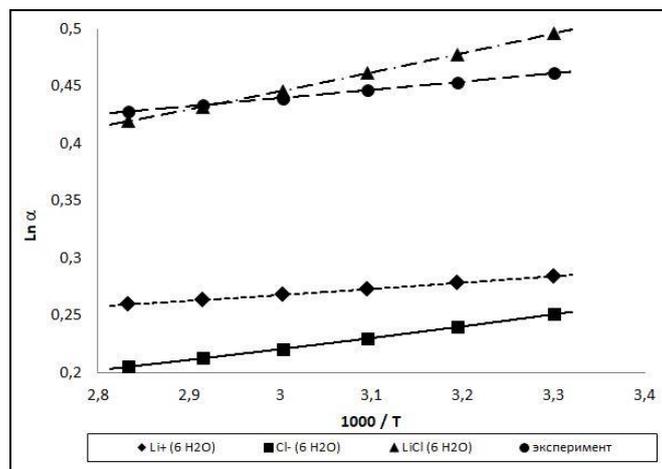


Рис. 1 Зависимость коэффициента разделения от температуры

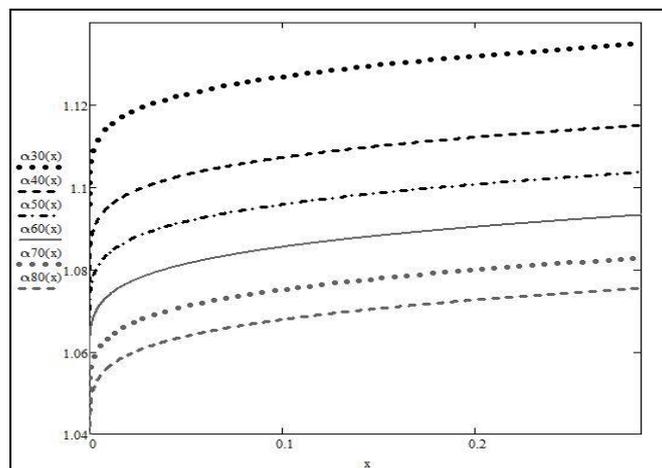


Рис. 2 Зависимость коэффициента разделения от массовой доли хлорида лития

Теоретическая возможность концентрирования трития в гидратных оболочках отдельных ионов и ионной пары в целом оценивалась методом квантовой статистики. Для этого на начальном этапе проводили расчеты силового поля в молекулах воды, в катионных и анионных кластерах, а также в кластерах, содержащих ионные пары. Расчеты вели с помощью программы Orca методом функционала плотности (B3LYP // 6-311++g**). После этого определяли теоретические частоты колебаний молекул и кластеров, в том числе – молекул и кластеров, в которых один из атомов водорода, способных к изотопному обмену, замещался на атом трития. Суммы по состояниям замещенных и незамещенных изотопных форм рассчитывались по приведенной формуле:

$$Q = \frac{1}{s} \prod_{i=1}^{N_{\text{квт}}} e^{-\frac{hw_i}{2kT}} / (1 - e^{-\frac{hw_i}{kT}}), \quad (8)$$

где s – число симметрии молекулы;
 N_v – число колебательных степеней свободы;
 ω_i – частота нормального колебания;
 k – постоянная Больцмана;
 T – абсолютная температура.

Константа равновесия K реакции изотопного обмена между водой и растворенным хлоридом лития рассчитывалась из соотношения:

$$K = (Q_{H_2O} \cdot Q_{T-кластер}) / (Q_{HTO} \cdot Q_{H-кластер}), \quad (9)$$

где индексы при суммах по состояниям воды (т.е. H_2O , HTO) и растворенного вещества (H, T) относятся к обычным и изотопно-замещенным формам соответственно. В качестве кластеров по отдельности рассматривались ион лития, ион хлора и иона пара хлорида лития, окруженные шестью молекулами воды.

Результаты экспериментального определения и квантовохимических расчетов представлены на рис. 3.

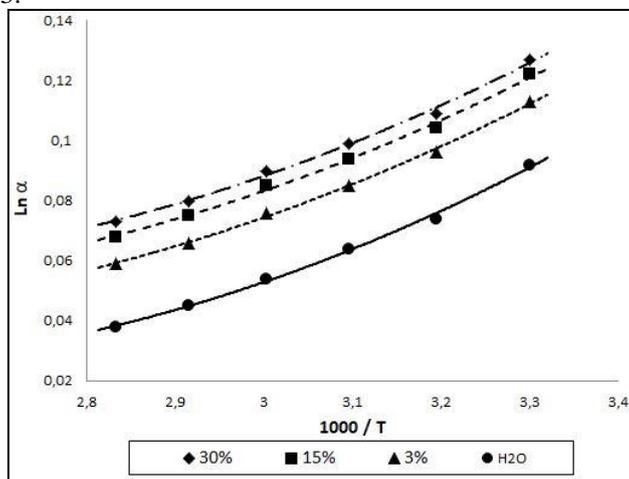


Рис. 3 Зависимость константы равновесия изотопного обмена α_{10} от температуры

По результатам, приведенным на рис. 3, видно, что квантово-статистические расчеты константы равновесия дают результаты, качественно согласующиеся с экспериментальными значениями. Отсюда, и расчетные данные, полученные с использованием метода квантовой химии, и данные эксперимента, указывают на то, что тритий способен концентрироваться в гидратной оболочке хлорида лития.

Для сравнения были проведены аналогичные, что и для хлорида лития, теоретические квантовохимические расчеты констант равновесия изотопного обмена между водой и растворенным хлоридом натрия и калия в определенном температурном диапазоне (от 303 К до 353 К с

шагом в 10 градусов). Расчетные значения коэффициентов распределения приведены в таблице 2.

Таблица 2. Теоретически рассчитанные константы равновесия при разной температуре

Соединение	K , (313 К)	K , (333 К)	K , (353 К)
$Li^+ (6H_2O)$	1,321	1,307	1,296
$Na^+ (6H_2O)$	1,445	1,425	1,410
$K^+ (6H_2O)$	1,931	1,877	1,833
$Cl^- (6H_2O)$	1,271	1,247	1,228
$Li^+ Cl^- (6H_2O)$	1,460	1,431	1,406
$Na^+ Cl^- (6H_2O)$	1,411	1,382	1,360
$K^+ Cl^- (6H_2O)$	1,416	1,388	1,366

Из полученных результатов видно, что увеличение ионного радиуса катиона приводит к росту константы изотопного равновесия (даже с учетом вклада хлорид-иона как независимой составляющей раствора). В то же время расчет ионных пар хлоридов щелочных металлов, окруженных гидратной оболочкой, показывает уменьшение константы равновесия при переходе от лития к натрию и калию. Таким образом, в концентрированных растворах мы можем ожидать изменений равновесных изотопных эффектов, связанных с проявлением тройных межчастичных взаимодействий.

Из полученных данных следует, что коэффициент обогащения при $80^\circ C$ $\epsilon = \alpha - 1$ для концентрированного раствора соли оказался в два раза выше, чем для чистой воды [2]. Причина такого эффекта – дополнительные электростатические и обменные взаимодействия растворенных ионов Li^+ и Cl^- с молекулами воды. Таким образом, при добавлении к тритийсодержащей воде растворимого в ней хлорида щелочного металла термодинамический изотопный эффект усиливается. Отсюда следует, что при разделении Н/Т солевой ректификацией рабочий объем колонны (каскада) будет в 2 раза меньше. Предложенный метод может быть использован для выделения трития из водных технологических потоков (в частности, теплоносителей реакторов типа ВВЭР).

Список литературы

- Baumgärtner F., Donhaerl W. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature // Analytical and bioanalytical chemistry. 2004. V. 379. № 2. P. 204-209.
- Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. – М.: ИздАТ, 2000. С.189.

УДК 544.02

Чухачева Е.В., Сазонов А.Б., Шестаков И.А., Ёе Ко Ко Хтун

СКОРОСТЬ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ТРИТИЙСОЖЕРЖАЩЕЙ ВОДОЙ И МИНЕРАЛАМИ СО СТРУКТУРОЙ БРУСИТА**Чухачева Елизавета Валерьевна**, студентка 4 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии;**Сазонов Алексей Борисович**, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии e-mail: absazonov@mail.ru**Шестаков Илья Андреевич**, аспирант института материалов современной энергетики и нанотехнологии ;**Ёе Ко Ко Хтун**, аспирант института материалов современной энергетики и нанотехнологии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20;

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют собой соединения с бруситовой структурой. В этом исследовании СДГ были синтезированы с металлами Al^{3+} и Mg^{2+} . Был оценен и сопоставлен изотопный обмен между НТО и СДГ с системой НТО – гидроксид магния. Было обнаружено, что введение Al^{3+} в гидроксидную слоистую структуру снижает скорость изотопного обмена с НТО.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды (СДГ), брусит, изотопный обмен, тритий.

ISOTOPE EXCHANGE RATE BETWEEN HTO AND MATERIALS WITH BRUCITES STRUCTURE

Chuhacheva E.V.; Sazonov A.B.; Shestakov I.A.; Ye Ko Ko Htun

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

Layered double hydroxides (LDH) are the compounds with brucite structure. In this research the LDH with Al^{3+} and Mg^{2+} were synthesized. Isotope exchange rate between HTO and LDH has been estimated and compared with one for the HTO – magnesium hydroxide system. It was found that introduction of Al^{3+} into hydroxide layered structure reduces the rate of isotope exchange with HTO.

Keywords: Layered double hydroxides (LDH), brucite structure, isotope exchange, tritium.

Развитие традиционной ядерной энергетики, экспериментальной и промышленной термоядерной энергетики, проведение исследовательских работ в области создания замкнутого ядерного топливного цикла и в других областях науки и техники связаны с использованием, получением и накоплением в качестве отхода сверхтяжелого изотопа водорода – трития в форме воды (НТО). Ее высокая подвижность представляет проблему для окружающей среды.

В разные годы предлагалось множество способов переведения тритиевой воды в нелетучее и необменное состояние. Основными проблемами создания матриц для тритиевых отходов оказались: использование высоких температур в процессе синтеза (при иммобилизации трития в борные стёкла и твердые системы «третий-гидрид металла»), растворимость твердых форм иммобилизованного трития (при образовании кристаллогидратов), высокий коэффициент диффузии в матричных материалах (при цементировании), низкая наполняемость матричного материала (при связывании фосфатами щелочноземельных металлов). Одним из методов иммобилизации НТО является переводение её в форму нерастворимых гидроксидов. Потенциальным достоинством данного метода является простота синтеза, возможность включать тритий как на этапе образования гидроксида, так и в результате обмена воды с гидроксидом. При этом синтез сложных нерастворимых в воде гидроксидов позволяет ещё больше сместить равновесие изотопного обмена трития в сторону его накопления в твердой фазе. Одной из наиболее исследованных систем с точки

зрения физической химии процесса образования, кинетики и влияния условий синтеза на свойства получаемого материала являются смешанные гидроксиды магния и переходных металлов [1].

В связи с вышесказанным, целью данной работы стала иммобилизация НТО в слоистом двойном гидроксиде (СДГ) со структурой брусита ($Mg(OH)_2$), содержащем ионы Mg^{2+} и Al^{3+} . Задачами работы стало изучение закономерностей выщелачивания трития из полученных образцов СДГ, а также сравнение скорости изотопного обмена трития между водой и СДГ с таковой для воды и $Mg(OH)_2$.

Для синтеза образцов СДГ готовили два раствора. Первый раствор объемом 250 мл содержал 2 М NaOH и 1 М Na_2CO_3 . Второй раствор объемом 250 мл содержал 0,67 М $Mg(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ и 0,33 М $Al_3(SO_4)_2$. pH второго раствора корректировали добавлением HCl до значения 2. Перед синтезом в оба раствора вносилась тритиевая метка известной активности. Полученные растворы приливали друг к другу с помощью капельных пипеток со скоростью 1 см³/мин при интенсивном перемешивании. После смешивания растворов сосуд с реакционной смесью выдерживали в течение одних суток при 80 – 85 °С в сушильном шкафу. Осадок гидроталькита отделяли с помощью фильтрации, промывали горячей дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивали при температуре 60 °С в течение 1 сут [2]. Образование гидроталькита контролировалось методом рентгенофазового анализа. Дифрактограмма полученного соединения представлена на рис. 1. Все реактивы использовались марки (Ч).

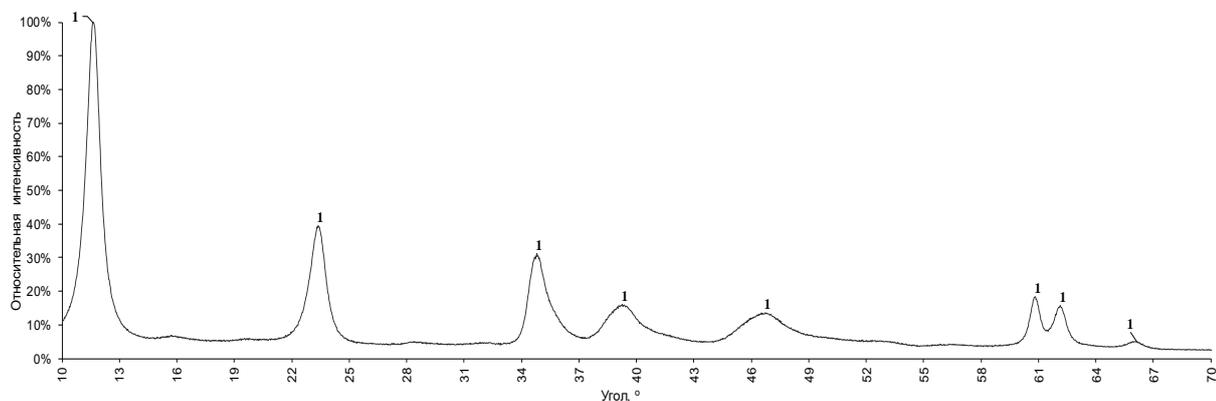


Рис 1. Основные кристаллические фазы: 1 – смешанный гидроксид магния-алюминия $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$.

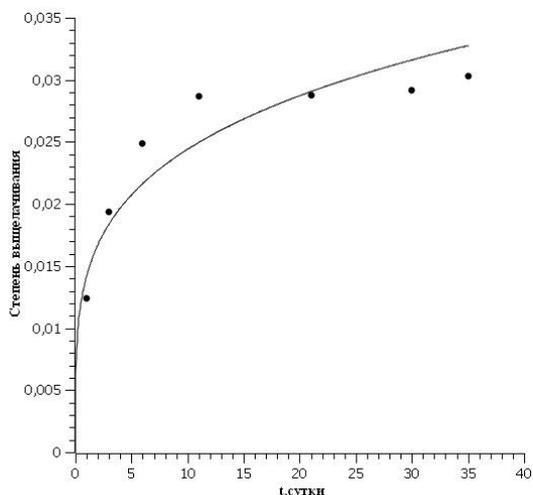
Для определения скорости выщелачивания трития образцы гидроталькита, содержащего тритиевую метку, помещались в неактивную дистиллированную воду. Выщелачивание проводилось при комнатной температуре $25^\circ C$. Через известные интервалы времени производился отбор проб воды. Активность трития в пробах определяли с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Hidex SL300.

В качестве объекта сравнения использовали товарный $Mg(OH)_2$ [3]. Изотопный обмен между гидроксидом магния и тритийсодержащей водой проводили с стехиометрическим ее количеством ($Mg(OH)_2$: НТО = 1:1), растворенным в ацетонитриле для удобства отбора проб. Определение удельной активности жидкой фазы проводили аналогично.

Экспериментальные результаты представляли в виде зависимости активности воды выщелачивания от времени выдержки образца СДГ и зависимости активности раствора воды в ацетонитриле от времени выдержки образца гидроксида магния. Зависимости, полученные для СДГ, обрабатывали с использованием следующих соотношений. Степень выщелачивания трития

$$F(t) = \frac{A(t)}{A_0}, \quad (1)$$

где удельная активность



$$A(t) = mH_2O \cdot \frac{a(t)}{m}, \quad (2)$$

$$A_0 = m(m\theta) \cdot \frac{a(d)}{m(d)} \cdot \chi, \quad (3)$$

$$\chi = \frac{m(\text{доб}) + m(H_2O)^*}{m(H_2O)^*}, \quad (4)$$

где $A(t)$ - активность в текущий момент времени;
 A_0 - активность твердого образца;
 $a(t)$ - активность отобранной пробы;
 mH_2O - масса жидкой фазы (с учетом предыдущих отборов);
 m - масса отобранной пробы;
 $m(m\theta)$ - масса СДГ;
 $a(d)$, $m(d)$ - активность и масса дистиллята соответственно;
 χ - фактор разбавления;
 mH_2O^* - масса кристаллической воды в СДГ;
 $m(\text{доб})$ - масса воды добавленной с реактивами при растворении СДГ.

Для образца гидроксида магния определялась степень сорбции с помощью следующего уравнения:

$$F(t) = 1 - \frac{A(t)}{A(0)}, \quad (5)$$

где $A(0)$ – начальная активность.

Экспериментальные зависимости степени выщелачивания для СДГ и степени сорбции для гидроксида магния представлены на рис. 2.

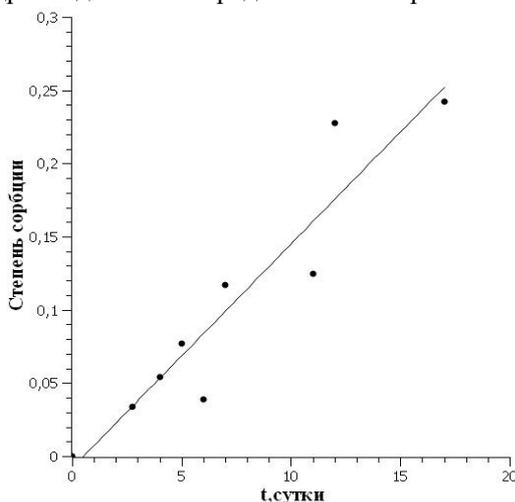


Рис. 2 Зависимости степени выщелачивания от времени (слева) и степени сорбции от времени (справа).

Скорость изотопного обмена рассчитывали по формуле:

$$\beta = \frac{J}{\Delta C \cdot S}, \quad (6)$$

где J – поток трития между жидкой и твердой фазой;
 ΔC - разность удельных активностей в момент времени $t(0)$ и $t(\infty)$;

S - суммарная площадь поверхности частиц твердой;

β - скорость изотопного обмена.

Для определения скорости выщелачивания проводился анализ по размерам частиц на лазерном анализаторе *Fritsch Analysette*. Результаты определения размера части СДГ и гидроксида магния представлены в таблице 1.

Таблица 1. Размер частиц образцов СДГ

	$d(\min)$	$d(\text{cp})$	$d(\max)$	$\frac{S}{m} \left(\frac{m^2}{g}\right)$
СДГ	450	470	810	4,04
Mg(OH) ₂	80	470	670	5,44

Рассчитанные скорости изотопного обмена представлены в последнем столбце таблицы 2.

Таблица 2. Скорость изотопного обмена

	$J\left(\frac{Bк}{c}\right)$	$S_{(m^2)}$	$\Delta C\left(\frac{Bк}{M^3}\right) \cdot 10^9$	$\beta\left(\frac{M}{c}\right) \cdot 10^{-13}$
СДГ	0,024	10,9	7,8	2,86
Mg(OH) ₂	0,018	8,08	1,9	11,9

Таким образом, в ходе работы были получены образцы тритийсодержащих слоистых двойных гидроксидов с Mg²⁺ и Al³⁺. Проведены измерения скорости выщелачивания трития из СДГ в воду и для сравнения определена скорость сорбции трития в Mg(OH)₂ из воды. Результаты показывают, что введение в слоистую структуру Al³⁺ уменьшает скорость выделения трития в жидкую фазу.

Список литературы

- 1.Т. J. Meyer · Н. W. Roesky · J.-P. Sauvage. Structure and Bonding Series Editor: D. M. P. Mingos Editorial Board. P. Day
2. Л.Н. Степанова*, О.Б. Бельская,б, Н.Н. Леонтьеваа, В.А. Лихолобова, Влияние соотношения Mg/Al в составе слоистых двойных гидроксидов на сорбцию хлоридных комплексов Pt (IV) .
- 3.В.П. Чалый. Гидроокиси металлов. – Киев, Наукова думка, 1972. – 160 с.

УДК 544.02

Звягинцева Т.А., Шестаков И.А., Сазонов А.Б.

ИЗОТОПНОЕ РАВНОВЕСИЕ ТРИТИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

Звягинцева Татьяна Андреевна, студент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;
Шестаков Илья Андреевич, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;
Сазонов Алексей Борисович, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии.
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Рассмотрено распределение трития в виде тритиевой воды в трехкомпонентных системах, включая мочевины и фруктозу. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что тритий концентрируется в гидратной оболочке растворенного вещества и его функциональных группах. Правильная оценка констант изотопного равновесия методами квантовой химии требует вклада энергий гидратации.

Ключевые слова: фруктоза, мочевина, тритий, углеводы, изотопные эффекты.

ISOTOPIC EQUILIBRIUM OF TRITIUM IN THREE-COMPONENT SOLUTIONS

Zvyagintseva T.A., Shestakov I.A., Sazonov A.B.

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

The distribution of tritium in the form of tritium water in three-component systems, including urea and fructose, was investigated. The results obtained make it possible to conclude that tritium is concentrated in the hydrated shells of the solute and its functional groups. Correct estimation of isotope equilibrium constants by quantum chemistry methods requires contribution of hydration energies.

Keywords: fructose, urea, tritium, carbohydrates, isotopic effects.

Тритий, как радиоактивный изотоп водорода, присутствует во всех биологических системах благодаря перемешиванию, циркуляции и разбавлению гидросферы. Он очень подвижен из-за своего существования в виде воды и легкости обмена со всеми химическими веществами, содержащими водород. Биологический период полувыведения поступившей тритиевой воды в организм человека составляет 10 суток. Органически связанные формы трития характеризуются увеличенным периодом полувыведения.

Тритий может присоединяться к органическим соединениям либо путем реакции быстрого изотопного обмена, либо с помощью реакций с участием ферментов. Учитывая, что средний пробег β -частицы трития в биологической ткани составляет несколько мкм, ОСТ будет облучать в основном органеллы клетки, в том числе и клеточное ядро. Поэтому основной проблемой дозиметрии инкорпорированного трития в наше время является оценка влияния его излучения на клеточном и субклеточном уровне. Сравнивая константы равновесия реакций изотопного обмена и учитывая, что равновесие смещено в сторону образования тритиевых форм углеводов и некоторых азотсодержащих соединений [1], целесообразно перейти от рассмотрения двухкомпонентных систем к трехкомпонентным. Поэтому целью работы стало экспериментальное определение термодинамических параметров, характеризующих распределение трития в приближенных к реальным биологическим системам растворах, а именно - изучение

распределения трития между углеводами, мочевиной и водой.

В эксперименте использовались фруктоза и карбамид. Растворы готовились из навески сухого вещества и тритийсодержащей воды так, что удельная активность раствора составляла не менее 1-2кБк/г. Молярное соотношение растворенных веществ было выбрано равным 1:1. Полученные растворы расфасовывались по полиэтиленовым виалам для жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии и помещались в эксикатор с CaCl_2 . Масса каждого образца составляла около 2 г. Из эксикатора образцы извлекались с интервалом в сутки и измерялась потеря массы, после чего в образец добавлялась дистиллированная вода (до начального значения массы) и жидкий сцинтиллятор (10 мл). Активность образца определялась с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Hidex SL 300. Экспериментальные данные представлялись в виде зависимости относительной потери активности ($\delta A = \Delta A / A_0$) от доли потерянной массы ($\delta m = \Delta m / m_0$). Полученные результаты представлены точками на рис 1.

Для обработки результатов измерений была разработана модель, представляющая собой результат решения уравнений материального баланса и изотопного равновесия в системе «свободная вода – связанная вода – растворенное вещество». Согласно этой модели, зависимость относительной потери активности от потери массы описывается следующим уравнением:

$$\frac{\delta A}{\delta m} = \frac{(1 - \delta A) \sum_i \frac{\alpha_i}{\beta_i} P_i}{(1 - \delta m)(1 - X_m) \sum_i \alpha_i P_i + X_m \sum_j K_j Q_j}, \quad (1)$$

где α_i – коэффициент распределения трития между свободной и i -й формой воды ($i = 1$ – свободная, $i = 2$ – гидратная);

P_i – доля соответствующей формы;

β_i – коэффициент распределения трития между i -й формой воды и паром ($\beta_1 = 1$);

K_j – коэффициент распределения трития между свободной водой и j -й формой растворенного вещества;

Q_j – доля соответствующей формы ($j = 1$ – гидратная, $j = 2$ – безводная форма);

X_m – массовая доля растворенного вещества.

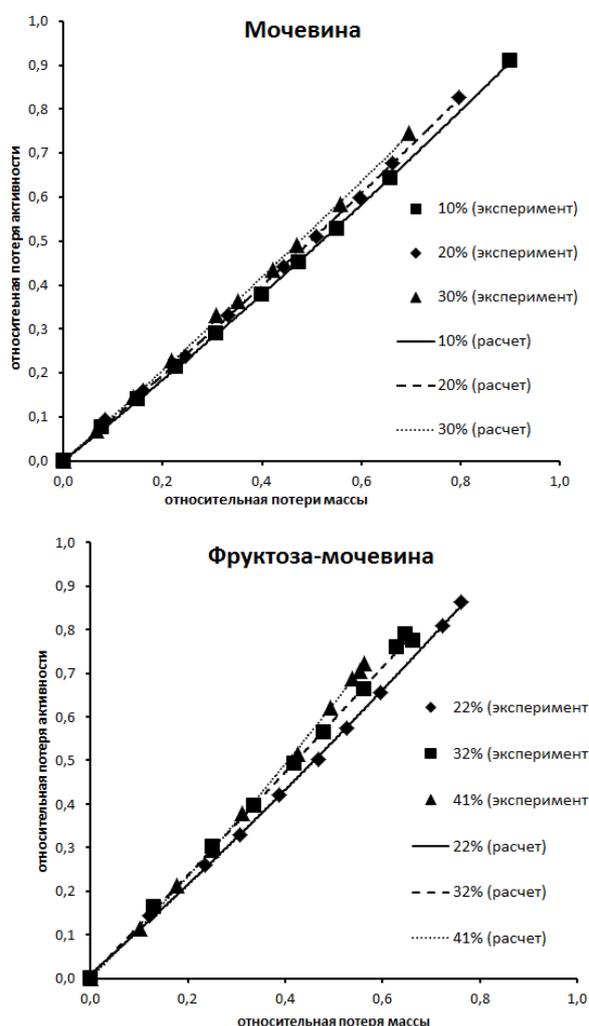


Рис 1. Относительная потеря активности растворов как функция потери массы

Величина X_m – массовая доля растворенного вещества на момент отбора пробы – выражается через относительную потерю массы как

$$X_m = \frac{x_0}{1 - \delta m}, \quad (2)$$

где x_0 – начальная массовая доля вещества в растворе. Доля связанной воды P_i при каждом значении X_m рассчитывалась следующим образом:

$$P_i = \frac{\mu \cdot n \cdot X_m}{1 - X_m}, \quad (3)$$

Учитывая, что молекула воды содержит 2 обменоспособных атома водорода, а молекула исследуемого вещества в общем случае N таких атомов, константа равновесия реакции изотопного обмена между водой и органическим веществом есть

$$K = \frac{2 \cdot K_j}{N \cdot \mu}, \quad (4)$$

где μ – отношение молярной массы воды к молярной массе растворенного вещества.

Обработка результатов эксперимента проводилась путем подбора β_2 , K_1 и α_{12} для каждого соединения до достижения минимального среднеквадратичного отклонения расчетных значений δA от экспериментальных.

Теоретическая возможность концентрирования трития в гидратных оболочках и исследуемых веществах оценивалась методами квантовой статистики. Для этого проводились расчеты частот внутримолекулярных колебаний исследуемых веществ в результате квантово-химического моделирования силового поля с помощью программного пакета Orca [2] методом функционала плотности (функционал B3LYP) в базисе 6-311G**. В том числе рассчитывались молекулы, в которых один из атомов водорода, способный к изотопному обмену, замещался на атом трития. Суммы по состояниям замещенных и незамещенных изотопных форм рассчитывались в приближении независимых гармонических осцилляторов:

$$Q = \frac{1}{s} \prod_{i=1}^{N_v} \frac{e^{-\frac{h\omega_i}{2KT}}}{1 - e^{-\frac{h\omega_i}{KT}}}, \quad (5)$$

где s – число симметрии молекулы;

N_v – число колебательных степеней свободы;

ω_i – частота нормального колебания;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Константа равновесия K реакции изотопного обмена между водой и растворенным органическим веществом рассчитывалась из соотношения:

$$K = \frac{Q_{H_2O} \cdot Q_T}{Q_{HTO} \cdot Q_H}, \quad (6)$$

где индексы при суммах по состояниям воды (т.е. H_2O , HTO) и растворенного вещества (H , T) относятся к обычным и изотопно-замещенным формам соответственно. Усреднение значений K проводили по всем отличающимся друг от друга обменным позициям с учетом их числа.

Результаты экспериментального определения констант для отдельно мочевины, фруктозы и их комплекса в соотношении 1:1 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные константы изотопного равновесия при 293 К.

Соединение	β_2	α_{12}	K'_i	K
Фруктоза ¹	1.05	1.12	0.55	2.20
Мочевина	1.01	1.15	0.61	1.23
Фруктоза-мочевина	0.97	1.14	0.59	1.73

Как следует из таблицы 1, синергизма в распределении трития не наблюдается: при смешивании двух веществ коэффициент распределения трития составляет среднее значение между ними. Таким образом, можно заключить, что в реакциях изотопного обмена эти вещества ведут себя в системе как полностью независимые друг от друга. В таблице 2 приведены расчетные константы изотопного обмена для мочевины, фруктозы и систем мочевины-вода, фруктоза-вода, а так же энергия образования водородной связи $E_{св}$, которая рассчитывалась тем же методом B3LYP // 6-311G**с учетом коррекции ошибки суперпозиции базисных функций.

Таблица 2. Расчетные константы изотопного обмена и энергия образования водородной связи, 293К.

Соединение	K	$E_{св}$, ккал/моль
Мочевина	1.38	-
Мочевина-вода	1.61	-18.48
Фруктоза С (2)	1.73	-
Фруктоза С (3)	1.90	-
Фруктоза С (2)-вода	1.76	-19.09
Фруктоза С (3)-вода	1.93	

Достаточно сильное несоответствие экспериментальных и расчетных констант говорит о том, что, скорее всего, имеет место существенное влияние гидратной воды на частоты колебаний молекул. Для оценки такого влияния проводился расчет констант изотопного обмена отдельно для систем мочевины-вода и фруктоза-вода, где образовывались водородные связи (при этом вода являлась одновременно и донором, и акцептором для данных соединений). Расчет частот колебаний молекулы β -D-фруктопиранозы (замещенной и незамещенной) и молекулы мочевины производился в позициях, указанных на рисунке 2.

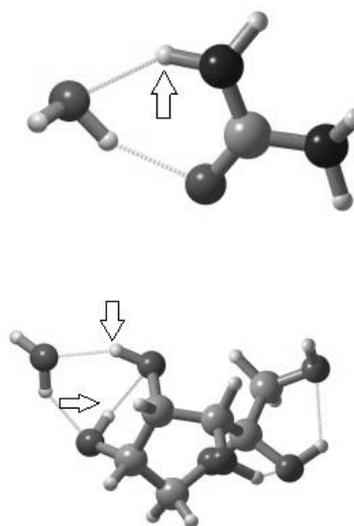


Рис 2. Рассчитанные димеры «мочевина-вода» и «фруктоза-вода»

Данные таблицы подтверждают гипотезу о том, что присутствие воды оказывает сильный эффект на накопление трития в обменных позициях мочевины, и чуть меньшее влияние в случае с фруктозой. Так как размеры молекулы фруктозы больше, чем мочевины, то можно предположить, что небольшая разница в расчетных константах изотопного обмена в случае с фруктозой вызвана присоединением к ней лишь одной молекулы воды. Иными словами, точность расчетных оценок констант равновесия изотопного обмена водорода возрастает при учете полного вклада составляющей энергии гидратации.

Эта работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 18-33-00225

Список литературы

1. Мариянац А.О., Шестаков И.А., Горшкова О.С., Сазонов А.Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Вопросы радиационной безопасности. 2017. №1 (85). С. 80-87.
2. Neese F. The ORCA program system //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Т. 2. – №. 1. – С. 73-78.

УДК 544.02

Грачев В.А., Сазонов А.Б.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В РАСТВОРАХ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Грачев Василий Алексеевич, студент 4 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии;
Сазонов Алексей Борисович, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиозологии, e-mail:
absazonov@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Изучено распределение трития в водных растворах борной кислоты. Полученные экспериментальные и теоретические результаты позволяют предположить накопление трития в форме H_2TBO_3 или других растворенных формах. Данные результаты также могут быть интересны для разработки систем детритизации теплоносителя первого контура корпусного водо-водяного реактора. Изотопный обмен трития является предметом дальнейших исследований.

Ключевые слова: борная кислота, водные растворы, тритий, изотопные эффекты.

THERMODYNAMIC ISOTOPE EFFECTS OF TRITIUM IN BORIC ACID SOLUTIONS

Grachev V.A., Sazonov A.B.

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

Distribution of tritium in aqueous solutions of boric acid has been studied. Both experimental and theoretical results obtained show concentrating tritium in H_2TBO_3 or other solute forms. This fact may be interesting for developing systems hull water-cooled reactor's primary circuit detritiation. The isotopic exchange rate is a subject of further studies.

Keywords: boric acid, aqueous solutions, tritium, isotope effects

Тритий является радиоактивным изотопом водорода. Он образуется в атмосфере при взаимодействии космического излучения с элементами, входящими в состав воздуха. Наиболее вероятной является реакция $^{14}N(n, ^{12}C)^3H$. К техногенным источникам поступления трития в природу относятся испытания ядерного оружия, а также ядерный топливный цикл. Тритий образуется в теплоносителе первого контура реакторов ВВЭР с борным регулированием из борной кислоты преимущественно по реакции $^{10}B(n, 2\alpha)^3H$ [1]. За цикл работы на мощности в активной зоне реактора его активность может достигать от 20 до 30 ТБк/год. Тритий почти не отличается от атома водорода в составе молекулы воды, и с легкостью может его замещать, тем самым усложняя процесс очистки. Накапливаясь в теплоносителе, тритий образует так называемый «трیتیевый контур», в который входят циркуляционный контур реактора, баки хранения теплоносителя 1-го контура, выпарная установка и баки хранения дистиллята и борного концентрата, а также трубопроводы и вспомогательное оборудование. Процесс накопления вызывает общее повышение активности теплоносителя, неорганизованных протечек и дебалансных вод, а так же активности воздуха контейнента за счет испарения с поверхности воды бассейнов выдержки и перегрузки. Это вызывает дополнительную радиационную нагрузку на персонал АЭС, а так же на окружающую среду.

Так как тритий не выводится из теплоносителя привычными методами очистки (дистилляцией, ионным обменом, фильтрацией), в мировом ядерном сообществе принято говорить о «трیتیевой проблеме». Биологическая опасность трития может быть не до конца оцененной, так как, являясь изотопом водорода, тритий способен проникать в биологические ткани и молекулы и замещать собой неактивный протий. Поэтому процесс поиска решения по сокращению поступления трития в природу, в частности сокращению выбросов трития на АЭС, остается открытым. Это делает актуальным тему настоящего исследования по определению термодинамических изотопных эффектов трития в растворах борной кислоты.

В эксперименте использовался раствор борной кислоты. Он приготавливался из навески сухого вещества и дистиллированной воды с добавлением метки НТО до достижения удельной активности раствора 4-4,5 кБк/г. Полученный раствор был расфасован в полиэтиленовые виалы для жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (масса каждого образца составляла около 2 г). Виалы помещали в эксикатор с водоотнимающим агентом $CaCl_2$. Из эксикатора образцы извлекали с интервалом около 1 сут, измеряли потерю массы, после чего в образец добавляли жидкий сцинтиллятор Optiphase Hisafe 3 (5 мл). Активность образца определяли с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Hidex SL300. Экспериментальные данные представляли в

виде зависимости относительной потери активности ($\delta A = \Delta A / A_0$) от доли потерянной массы ($\delta m = \Delta m / m_0$). Опыт был проделан дважды. В качестве маточного использовался один и тот же раствор. Полученные результаты представлены точками на рис. 1.

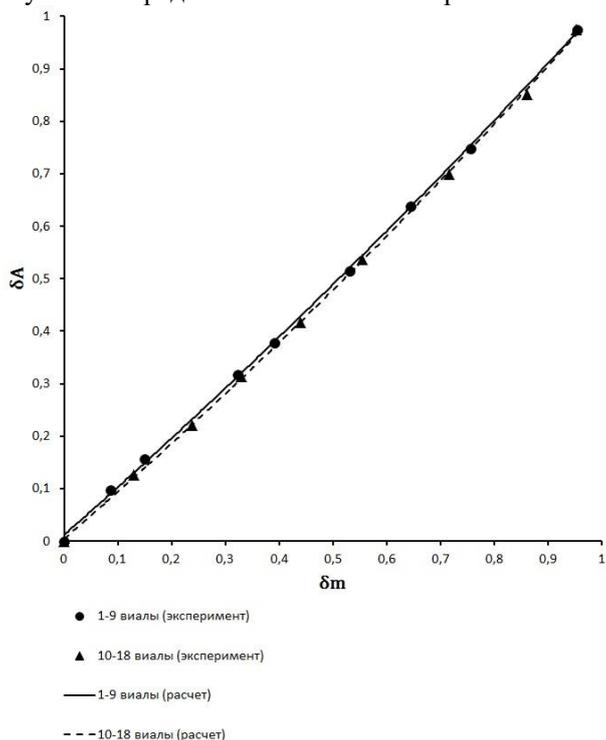


Рис. 1. Относительная потеря активности раствора H_3VO_3 как функция потери массы.

Для обработки результатов измерений была разработана модель, представляющая собой результат решения уравнений материального баланса и изотопного равновесия в системе «свободная вода – связанная вода – растворенное вещество». Согласно этой модели, зависимость относительной потери активности описывается следующим уравнением:

$$\frac{d\delta A}{d\delta m} = \frac{(1 - \delta A) \sum_i \frac{\alpha_i}{\beta_i} P_i}{(1 - \delta m) \left((1 - X_m) \sum_i \alpha_i P_i + X_m \sum_j K'_j Q_j \right)}, \quad (1)$$

где α_i – коэффициент распределения трития между свободной и i -й формой воды ($i = 1$ – свободная, $i = 2$ – гидратная);

β_i – коэффициент распределения трития между i -й формой воды и паром ($\beta_1 = 1$);

P_i – доля соответствующей формы;

K'_j – коэффициент распределения трития между свободной водой и j -й формой растворенного вещества;

X_m – массовая доля растворенного вещества;

Q_j – доля соответствующей формы ($j = 1$ – гидратная, $j = 2$ – безводная форма).

Величина X_m – массовая доля растворенного вещества на момент отбора пробы – выражается через относительную потерю массы как

$$X_m = \frac{x_0}{1 - \delta m}, \quad (2)$$

где x_0 – начальная массовая доля растворенного вещества в растворе. Доля связанной воды P_i при каждом значении X_m рассчитывалась следующим образом:

$$P_i = \frac{\mu \cdot n \cdot X_m}{1 - X_m}, \quad (3)$$

где μ – отношение молярной массы воды к молярной массе растворенного вещества;

n – гидратное число.

Учитывая, что молекула воды содержит 2 обменоспособных атома водорода, а молекула исследуемого вещества – в общем случае N таких атомов, константа равновесия реакции изотопного обмена между водой и растворенным веществом может быть получена как

$$K = \frac{2 \cdot K'_j}{N \cdot \mu}. \quad (4)$$

Обработка результатов эксперимента проводилась путем подбора α_{12} , K_{21} до достижения минимального среднеквадратичного отклонения расчетных значений δA от экспериментальных. В рамках описываемой модели испарения подразумевается, что изотопный обмен между водой и выпадающей в осадок твердой фазой не имеет места, в результате чего изотопный состав растворенного соединения в насыщенном растворе и в твердой фазе совпадает. Введение в модель коэффициента распределения трития между растворенным веществом и твердой фазой показало, что его значение мало отличается от единицы, и необходимость его использования отсутствует.

При обработке результатов учитывалось, что борная кислота в растворах умеренной концентрации при комнатной температуре преобладает в циклической форме триборной кислоты $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ [2] с молярной массой 131,4 г/моль. Итоговые значения коэффициентов изотопного равновесия, а также среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов изотопного равновесия и среднеквадратичного отклонения

Серия экспериментов	Коэффициент изотопного равновесия	Среднеквадратичное отклонение, %
1-9 виалы	1,217	1
10-18 виалы	1,776	0,4
Среднее по двум опытам	1,411	0,8

Теоретическая возможность концентрирования трития в молекуле борной кислоты оценивалась также методом квантовой статистики. Для этого на начальном этапе проводили расчеты силового поля молекул воды и H_3BO_3 . Расчеты вели с помощью программы Orca 3.0.3 [3] методом функционала плотности (B3LYP // 6-311g**). После этого определяли теоретические частоты колебаний молекул, в том числе изотопно-замещенных. Суммы по состояниям замещенных и незамещенных изотопных форм рассчитывались по приведенной формуле:

$$Q = \frac{1}{s} \prod_{i=1}^{N_{\text{кол}}} \frac{e^{-\frac{hw_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{hw_i}{kT}}}, \quad (5)$$

где s – число симметрии молекулы;

$N_{\text{кол}}$ – число колебательных степеней свободы;

ω_i – частота нормального колебания;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Константа равновесия K реакции изотопного обмена между водой и растворенной борной кислотой рассчитывалась из соотношения:

$$K = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}} \cdot Q_{\text{H}_2\text{TBO}_3}}{Q_{\text{HTO}} \cdot Q_{\text{H}_3\text{BO}_3}} \quad (6)$$

где индексы при суммах по состояниям относятся к обычным и изотопно-замещенным формам соответственно. Рассчитанное этим методом значение коэффициента изотопного равновесия составило 1,32.

Полученные результаты позволяют предположить, что с течением времени тритий постепенно переходит из водной формы в

борнокислую, т.е. скорость изотопного обмена не слишком высока. Для подтверждения этого требуется более подробно изучить процесс распределения трития в растворах борных кислот. В то же время полученные на данный момент как экспериментальные, так и расчётные результаты говорят о заметном смещении равновесия реакции $\text{HTO} + \text{H}_3\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{TBO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ в сторону образования H_2TBO_3 . Также не стоит забывать о том факте, что ортоборная кислота H_3BO_3 может образовывать в своих растворах различные полиборные кислоты. Это обстоятельство не было детально рассмотрено в данном исследовании, но обязательно должно быть учтено в будущих расчетах и экспериментах по определению термодинамических изотопных эффектов трития. Поэтому на данном этапе константа изотопного равновесия определена лишь в первом приближении и должна быть уточнена. Эта информация может стать важным шагом к пониманию процесса миграции трития в теплоносителе 1-го контура, а также открыть дальнейшие перспективы для последующих работ по поиску решения актуальной задачи улавливания трития в теплоносителе 1-го контура реакторов типа ВВЭР.

Список литературы

1. Баранов В. Ю., Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т., Т.2, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005 – 728 с. – С.192-204
2. Угай Я. А., Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. – 527 с. – С. 327
3. Neese F. The ORCA program system //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Т. 2. – №. 1. – С. 73-78.

УДК 621.039.7

Наранхуу Эрдэнэцэцэг, Обручиков А.В.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ РАДИОИОДА УГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ ИЗ ПАРОВОЗДУШНЫХ ПОТОКОВ

Наранхуу Эрдэнэцэцэг, обучающийся кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Обручиков Александр Валерьевич, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail:

alexobruch@mail.ru;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Проведены сравнительные сорбционные испытания углеродных материалов УВИС, содержащих различные количества триэтилендиамина. Показано, что все испытанные образцы пригодны для улавливания радиоактивного иодистого метила из паровоздушных потоков. Рассчитаны степени очистки газового потока от $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в зависимости от его общего количества, поданного в систему. На основании требований, предъявляемых к промышленным сорбционно-фильтрующим материалам, установлено минимально необходимое количество ТЭДА в данном типе сорбента.

Ключевые слова: радиоактивный метилиодид; сорбционно-фильтрующие материалы; иод-131; углеродные волокнистые сорбенты; эффективность сорбции; газообразные радиоактивные отходы.

DETERMINATION OF OPTIMAL CONCENTRATION OF TRIETHYLENEDIAMINE FOR REMOVAL OF RADIOIODINE BY CARBONACEOUS MATERIAL FROM AIR-FLOW STREAMS

Naranhuu Erdenezetsag, Obruchikov A.V.

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

Comparative sorption tests of UVIS carbon materials containing various amounts of triethylenediamine were carried out. It is shown that all tested samples are suitable for trapping radioactive iodide from steam-air flows. The purification rates of the gas stream from $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ are calculated depending on the total amount fed to the system. Based on the requirements for industrial sorption-filtering materials, the minimum required amount of TEDA in this type of sorbent is established.

Keywords: radioactive methyl iodide; sorption-filtering materials; iodine-131; carbon fiber sorbents; sorption efficiency; gaseous radioactive waste.

Введение

Очистку воздушных выбросов атомных электростанций (АЭС) от радиоактивных форм иода осуществляют с помощью иодных фильтров, эффективность которых определяется главным образом качеством применяемых в них сорбентов. Основу таких фильтров чаще всего составляют сорбционно-фильтрующие материалы (СФМ), изготовленные из специальных волокон, а также иодпоглощающих мембран. В практике обработки вентиляционного воздуха АЭС достаточно успешно зарекомендовали себя фильтры типа ФАИ-3000 и ФАС-3000 [1, 2]. Данные аппараты предназначены для комплексной очистки воздуха от радиоактивных аэрозолей, радиоиода и его органических соединений. Фильтрующая загрузка состоит из двух ступеней – тонкой очистки – для улавливания аэрозолей и иодной ступени – для очистки фильтруемого воздуха от газообразных форм радиоиода, размещаемых последовательно. В иодной части в качестве фильтрующего элемента используют СФМ суммарной толщиной 5-6 мм.

Целью настоящей работы являлось сравнение эффективности улавливания радиоактивного

иодистого метила различными углеродными волокнистыми материалами.

Методика работы

Изучение сорбции радиоактивного метилиодида проводили на углеродных волокнистых материалах, изготовленных на основе гидратцеллюлозных волокон – УВИС. Сорбент представляет собой тканую текстильную форму, и характеризуются развитой пористостью и высокой удельной поверхностью.

Контрольные образцы для анализа готовили следующим образом. Из листа ткани толщиной 2 мм вырезали диски диаметром 48 мм. Далее диски импрегнировали раствором триэтилендиамина (ТЭДА) так, чтобы конечная концентрация в сорбенте составляла 0,5; 1; 2; 3%. Удаление лишней влаги из материала осуществляли в сушильном шкафу до постоянной массы образцов при температуре не выше 60°C. Ограничение температуры связано с достаточно высокой упругостью паров ТЭДА. Таким образом, получены четыре партии образцов для сравнения.

Экспериментальную проверку сорбционной способности образцов сорбентов проводили на

контрольном иодном стенде, созданном в РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с АО «Прогресс-Экология» при следующих условиях:

температура, °С $30,0 \pm 0,1$;
относительная влажность газового потока, % $90,0 \pm 1,5$;
линейная скорость газового потока, см/с $2,3 \pm 0,1$.

Линейную скорость газового потока при испытаниях выбирали исходя из производительности промышленного адсорбера и площади поверхности фильтрующего материала в нем [3].

Готовые образцы для испытания последовательно укладывали в секционированный держатель и размещали его в суховоздушном термостате установки (рис. 1).



Рис. 1. Секционированный держатель контрольного иодного стенда

Подачу радиоактивного метилиодида в основной паровоздушный поток осуществляли в течение нескольких минут, после чего измеряли активность каждого слоя материала на гамма-спектрометре по энергетической линии ^{131}I 364 кэВ. Определение концентрации $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в газовом потоке и массовое содержание его в сорбенте находили путем измерения активности эталона, содержащего известное количество меченного иодистого метила. При этом эталон и контрольный образец измерялись в одинаковой геометрии.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В таблице 1 представлено распределение удельной активности $\left(\frac{A_i}{\sum A_i}\right)$ радиоиода в контрольных образцах углеткани, содержащей

разное количество ТЭДА, при одинаковом поданном количестве $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в систему – 39 ± 5 мг.

Таблица 1. Распределение удельной активности $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ по слоям сорбента

Слой сорбента	0.5% ТЭДА	1% ТЭДА	2% ТЭДА	3% ТЭДА
1	0.3653	0.4885	0.5928	0.7096
2	0.3102	0.3016	0.3050	0.2437
3	0.1851	0.1330	0.0808	0.0411
4	0.1197	0.0561	0.0172	0.0056
5	0.0197	0.0154	0.0042	-
6	-	0.0053	-	-

Очевидно, что с увеличением концентрации импреганта в образце, первые слои материала накапливают большее количество радиоиода. При этом распределение концентрации локализуется на меньшем количестве образцов.

По результатам экспериментальных данных были построены графики зависимости емкости лобового слоя углеткани от количества поданного радиоиода в систему (рис. 2). Емкость лобового слоя ($\text{мг}/\text{см}^2$) материала после испытания была рассчитана по данным о площади рабочей поверхности образца, активности первого слоя и общей активности, поданной в систему. Полученные экспериментальные кинетические кривые были обработаны методом наименьших квадратов как функция вида $y = A[1 - \exp(-kx)]$ и определены предэкспоненциальные множители – максимальная емкость лобового слоя.

С увеличением концентрации ТЭДА в сорбенте от 0,5 до 3% максимальное количество метилиодида, поглощенное сорбентом составило по расчетным данным 1,1; 1,3; 2,8; 3,1 $\text{мг}/\text{см}^2$. Стоит отметить, что динамическая емкость сорбентов растет с увеличением содержания ТЭДА в нем не аддитивно, по всей видимости, из-за агрегации кристаллов триэтилендиамина на волокнах УВИС.

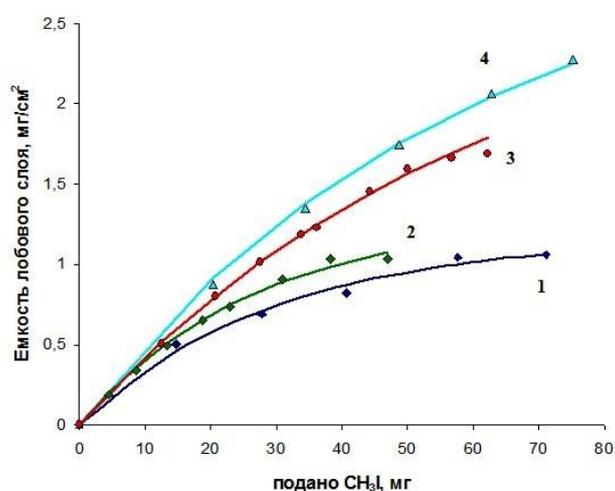


Рис. 2. Кинетика накопления радиоактивного метилиодида лобовым слоем импрегнированного материала. 1 – 0,5%ТЭДА; 2 – 1%ТЭДА; 3 – 2%ТЭДА; 4 – 3%ТЭДА

По полученным экспериментальным данным была рассчитана эффективность очистки газового потока исследуемым материалом. Степень очистки оценивалась по первым двум слоям углеткани УВИС, т.к. иодный сорбент в промышленных адсорберах, как правило, состоит из двух фильтрующих слоев. Расчет проводили на основании общего количества радиоактивного метилиодида, поданного в систему, и радиоиода, уловленного сорбентом (рис. 2).

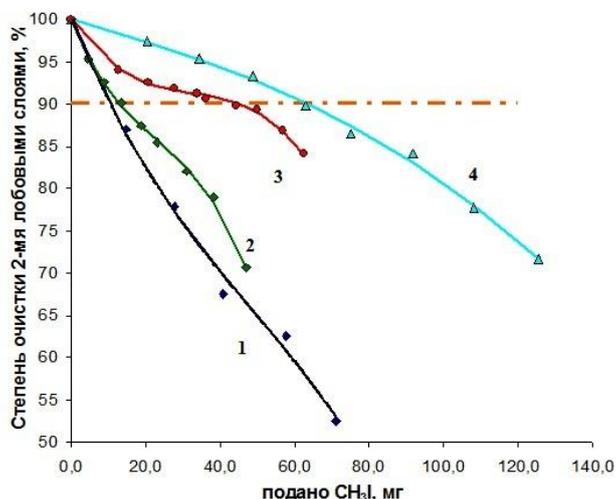


Рис. 3. Степень очистки двумя слоями ипрегнированного материала. 1 – 0,5%ТЭДА; 2 – 1%ТЭДА; 3 – 2%ТЭДА; 4 – 3%ТЭДА

Видно, что с увеличением количества триэтилендиамина в углеткани, степень очистки растет при одинаковой инкорпорированной активности. При этом стоит обратить внимание на тот факт, что сорбент с высоким содержанием

импреганта эффективно работает и при существенно больших количествах поданного радиоактивного метилиодида. Промышленные аппараты считаются эффективными и пригодными к работе при условии удаления из газового потока не менее 90% $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ [4]. Таким образом, все партии исследуемых контрольных образцов до определенного времени соответствуют этому условию. С другой стороны, требования к изготавливаемым сорбционно-фильтрующим материалам также вводят еще одно ограничение – емкость лобового слоя по радиоiodу должна составлять не менее $0,7 \text{ мг/см}^2$. Сопоставляя эти условия, установлено, что минимально необходимым количеством ТЭДА в углеткани УВИС должно быть не менее 2%.

Список литературы

1. Универсальный аэрозольно-сорбирующий фильтр ФАИ-3000. <http://www.p-ecology.ru/production/product-category/фai-3000>.
Фильтр аэрозольный секционный ФАС-3000. <http://aerofiltr.ru/production/yodnyie-filtryi/fas-v-3000-is.html>.
2. Корниенко В.Н. Создание иодных фильтров-адсорберов для атомных электростанций и радиохимических производств: автореферат дис. канд. тех. наук. – С.Пб. 2005. 24 с.
3. Testing and Monitoring of Off-Gas Cleaning Systems at Nuclear Facilities. Techn. Rep., Ser. No 243. Vienna: IAEA. 1984. pp 28.

УДК 542.61:546.776

Соколова И.М., Франкив С.О., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОЛЯМИ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ**Соколова Ирина Михайловна**, студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: irina.sokolova95@yandex.ru;**Франкив Сергей Олегович**, студент 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;**Бояринцев Александр Валентинович**, к.х.н, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;**Степанов Сергей Илларионович**, д.х.н, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20*Представлены результаты по экстракционному извлечению молибдена из карбонатных растворов переработки кобальт-молибденового отработанного катализатора с использованием в качестве экстрагента карбоната и молибдата метилтриоктиламмония в толуоле.***Ключевые слова:** молибден, отработанный катализатор гидроочистки нефтяных фракции, карбонат метилтриоктиламмония, жидкостная экстракция.**SOLVENT EXTRACTION OF MOLYBDENUM FROM CARBONATE SOLUTIONS OF RECYCLING SPENT CATALYST BY SALTS OF METHYLTRIOCTYLAMMONIUM**

Sokolova I.M., Frankiv S.O., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

*The results of extraction of molybdenum from carbonate solutions processing of cobalt-molybdenum spent catalyst using as the extractant of carbonate and molybdate of methyltrioctylammonium in toluene was presented.***Keywords:** molybdenum, spent hydrotreating catalyst, carbonate methyltrioctylammonium, liquid-liquid extraction.

При выщелачивании отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора водными растворами NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH и (NH₄)₂CO₃, молибден переходит в раствор в виде Me₂MoO₄, где Me – Na⁺ или NH₄⁺. В растворах выщелачивания содержится ~15 г/л молибдена, 0,05-0,3 г/л алюминия и < 0,001 г/л кобальта. Остаточное содержание выщелачивающего реагента может достигать 20-30 г/л [1]. Такие растворы могут быть переработаны как по традиционной сорбционной технологии с получением продукционного парамолибдата аммония [2] так и осаждением в виде молибдата кальция при обработке хлоридом или нитратом кальция после нейтрализации растворов выщелачивания HCl до pH=8,6-8,7 [3].

С другой стороны, известно, что для разделения вольфрама и молибдена непосредственно из карбонатных растворов автоклавно-содового выщелачивания шеелитовых и вольфрамитовых концентратов используют жидкостную экстракцию солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и, в частности, карбонатом метилтриалкиламмония (МТАА) [4].

Физико-химические основы экстракции молибдена из карбонатных растворов карбонатом МТАА описаны в работе [5]. При pH=7,6-12

экстракция молибдена протекает по анионообменному механизму с образованием молибдата МТАА (R₄N)₂MoO₄, где: R₄N – четвертичный аммониевый катион.

Примесные анионы, особенно однозарядные, оказывают депрессирующее влияние на анионообменное распределение MoO₄²⁻-ионов, возрастающее с ростом их концентрации в ряду: MoO₄²⁻>CrO₄²⁻>SO₄²⁻>CO₃²⁻ и NO₃⁻>Cl⁻>HCO₃⁻>>OH⁻.

Экстракцию Mo(VI) из карбонатных растворов выщелачивания отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора проводили растворами карбоната и молибдата МТАА(МТОА) в толуоле при комнатной температуре. Время расслаивания фаз было равным 15 мин. Скорость перемешивания фаз составляла 700-1000 об/мин. В качестве исходного экстрагента использовали метилсульфат МТАА (МТОА), который переводили в необходимую анионную форму, по методике, описанной в работе [6]. В качестве растворителя использовали толуол марки «чда». Содержание Mo(VI) в растворах определяли спектрофотометрически с роданидом калия [7]. Для определения концентрации Mo(VI) в органической фазе, проводили ее «мокрое» сжигание.

В зависимости от условий выщелачивания отработанного катализатора, были получены щелочные и карбонатные растворы, которые содержали от 10 г/л до 65 г/л молибдена, от 2,5 г/л до 6,0 г/л алюминия и от 0,06 М до 1,0 М Na_2CO_3 .

Экстракция из карбонатных растворов с рН, при котором молибден находится в растворе в виде MoO_4^{2-} , определяется анионообменным равновесием. В соответствии с закономерностями анионного обмена распределение MoO_4^{2-} -ионов будут определять конкурентная экстракция ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- и OH^- и соотношение их концентраций. Следует отметить, что OH^- -ионы занимают особое место и практически не влияют на D_{Mo} в интервале рН=7,5-12,0. При рН выше 12, повышении концентрации OH^- -ионов вызывает снижение D_{Mo} .

При экстракции Mo(VI) из щелочного раствора, содержащего 13,2 г/л Mo , 5,3 г/л Al и 0,56 М NaOH , рН=12,3 карбонатом МТАА при О:В=1:1, за одну ступень извлекали 32% Mo и 28% Al . При насыщении экстрагента за 5 контактов, концентрация Mo в органической фазе составила 11,8 г/л, а концентрация алюминия 13,4 г/л.

При карбонизации щелочного раствора газообразным CO_2 до 70% Al (в зависимости от условий) выделяли в виде нерастворимого осадка. рН раствора после карбонизации снижался с 12,3 до 6,9, содержание NaHCO_3 составляло 0,1 М. Степень извлечения Mo(VI) при экстракции из бикарбонатного раствора карбонатом МТАА при барботаже газообразного CO_2 за одну ступень составляла 55%, а для Al – 67%. В условиях избыточного давления CO_2 равного 1,25 атм. в стальном автоклаве, степень извлечения Mo(VI) составляла 73%, а Al – 82% при прочих равных условиях.

На основании кинетических данных по экстракции Mo(VI) из бикарбонатного раствора карбонатом МТАА, таблица 1, было установлено, что за 10 мин. в исследуемой экстракционной системе устанавливается равновесие.

Таблица 1. Кинетика экстракции Mo(VI) из бикарбонатного раствора карбонатом МТАА.

τ_k , мин	0	1	5	10	15	30	45	60
$C_{\text{Mo(VI) в. ф.}}$, г/л	13,2	10,3	9,1	7,6	7,7	8,1	8,0	8,4
$C_{\text{Mo(VI) о. ф.}}$, г/л	0,0	2,9	4,1	5,7	5,6	5,2	5,2	4,8

Исходный раствор: 13,2 г/л Mo , 2,8 г/л Al и 0,1 М NaHCO_3 , рН=6,9.

Экстрагент: карбонат МТАА ($C(\text{R}_4\text{N}^+)=1,7 \text{ М}$, $C(\text{CO}_3^{2-})=0,7 \text{ М}$). Условия: О:В=1:1, $t=20\pm 2^\circ\text{C}$, барботаж CO_2 (расход 4 л/ч).

Таким образом при понижении рН щелочного раствора с 12,3 до 6,9 после введения в систему газообразного CO_2 , D_{Mo} повышается.

При изучении экстракции Mo(VI) из карбонатных растворов карбонатом МТОА, было установлено, что увеличение концентрации Na_2CO_3 с 0,3 М до 1,0 М приводило к снижению D_{Mo} , с 3,6

до 3,2. Аналогичное поведение наблюдалось и для Al , таблица 2.

Таблица 2. Зависимость D_{Mo} и D_{Al} от концентрации Na_2CO_3 в растворе при экстракции карбонатом МТОА.

$C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, М	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
D_{Mo}	3,6	3,6	3,6	3,5	3,5	3,4	3,3	3,2
D_{Al}	7,5	2,1	2,1	2,1	2,1	1,8	1,8	1,8

Исходный раствор: 23,2 г/л, $C_{\text{Al}} = 3,4$ г/л. Экстрагент: карбонат МТОА ($C(\text{R}_4\text{N}^+)=1,75 \text{ М}$, $C(\text{CO}_3^{2-})=0,8 \text{ М}$).

Условия: О:В=1:1, $t=20\pm 2^\circ\text{C}$.

За 4 ступени исчерпывающей экстракции, остаточная концентрация Mo(VI) в рафинате составляла 0,02 г/л, что соответствовало степени извлечения металла более 99,9%, таблица 3.

Таблица 3. Экстракция Mo из карбонатных растворов карбонатом МТОА (исчерпывание).

№ контакта	$C_{\text{Mo в. ф.}}$, г/л	$C_{\text{Mo о. ф.}}$, г/л (за контакт)	Е, %
1	5,00	18,2	78,4
2	0,80	4,3	97,0
3	0,12	0,6	99,6
4	0,02	0,1	99,9

Исходный раствор: 23,2 г/л, $C_{\text{Al}} = 3,4$ г/л, $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,3 \text{ М}$, рН = 9,5.

Экстрагент: карбонат МТОА ($C(\text{R}_4\text{N}^+)=1,75 \text{ М}$, $C(\text{CO}_3^{2-})=0,8 \text{ М}$). Условия: О:В=1:1, $t=20\pm 2^\circ\text{C}$.

За 5 ступеней насыщения органической фазы, в стальном автоклаве при избыточном давлении CO_2 , концентрация Mo(VI) в экстракте составляла 126,5 г/л (1,3 М), а Al – 21,2 г/л, таблица 4. Мольное соотношение $(\text{R}_4\text{N}^+)_2\text{CO}_4 : \text{Mo(VI)}$ для экстракта составляло 0,6, что указывает на экстракцию полиядерного соединения Mo(VI) .

Кинетические данные по экстракции Mo(VI) из карбонатного раствора в стальном автоклаве под избыточным давлением CO_2 равным 5 атм. 50% карбонатом МТОА в толуоле, таблица 5, показывают, что даже за 60 мин. не наблюдается установления равновесия в экстракционной системе. Концентрация Mo(VI) в фазе экстрагента продолжает возрастать. Такое поведение может быть связано с процессом полимеризации Mo(VI) в органической фазе, который протекает во времени.

Таблица 4. Экстракция Mo из карбонатных растворов 50% карбонатом МТОА в толуоле (насыщение).

№ ступени	$C_{\text{Mo(VI) в. р.}}$, г/л	$C_{\text{Mo(VI) о. р.}}$, г/л (за ступень)	$C_{\text{Al в. р.}}$, г/л	$C_{\text{Al о. р.}}$, г/л
1	32,5	29,7	5,4	2,2
2	35,0	27,2	2,6	5,0
3	38,4	23,8	1,6	6,0
4	34,1	28,1	2,2	5,4
5	44,2	18,0	4,0	3,6

Исходный раствор: 62,2 г/л, $C_{\text{Al}} = 7,6$ г/л, $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,075 \text{ М}$, рН = 9,0. Экстрагент: 50 % карбонат МТОА в толуоле ($C(\text{R}_4\text{N}^+)=0,9 \text{ М}$, $C(\text{CO}_3^{2-})=0,45 \text{ М}$). Условия: О:В=1:1, $\tau_k=60$ мин., $t=20\pm 2^\circ\text{C}$, стальной автоклав, $p(\text{CO}_2)_{\text{изб}}=5$ атм.

Таблица 5. Кинетика экстракции Mo(VI) из карбонатного раствора 50% карбонатом МТОА в толуоле в присутствии CO₂.

τ _к , мин	0	5	10	15	20	30	45	60
C _{Мо} в.ф., г/л	62,2	30,6	28,6	26,3	25,3	24,4	23,2	23,9
C _{Мо} о.ф., г/л	0,0	31,6	33,6	35,9	36,9	37,8	38,0	38,3

Исходный раствор: 62,2 г/л, C_{Al} = 7,6 г/л, C(Na₂CO₃) = 0,075 М, рН = 9,0. Экстрагент: 50% карбонат МТОА в толуоле (C(R₄N⁺)=0,9 М, C(CO₃²⁻)=0,45 М). Условия: О:В=1:1, t=20±2°С, стальной автоклав, p(CO₂)_{изб.}=5 атм.

При использовании молибдата МТОА в толуоле (C(R₄N⁺)=0,97 М, (C_{Мо(VI)})=0,48 М) за 4 ступени насыщения органической фазы в стальном автоклаве при избыточном давлении CO₂ 5 атм., концентрация Mo(VI) в экстракте составляла 121,2 г/л, таблица 6.

Таблица 6. Экстракция Мо из карбонатных растворов молибдатом МТОА в толуоле (насыщение).

№ контакта	C _{Мо(VI)} в.р., г/л	C _{Мо(VI)} о.р.ав., г/л (на ступени)	ΣC _{Мо(VI)} о.р., г/л
1	39,5	23,25	69,3
2	40,7	22,09	91,3
3	45,3	17,44	108,8
4	50,3	12,44	121,2

Исходный раствор: 62,2 г/л, C_{Al} = 7,6 г/л, C(Na₂CO₃) = 0,075 М, рН = 9,0. Экстрагент: молибдат МТОА в толуоле (C(R₄N⁺)=0,9 М, (C_{Мо(VI)})=0,45 М). Условия: О:В=1:1, τ_к=60 мин., t=20±2°С, стальной автоклав, p(CO₂)_{изб.}=5 атм.

Полученные органические экстракты молибдада и полимолибдата МТОА использовали для реэкстракции Mo(VI). В соответствии с литературными данными, реэкстракцию молибдена из молибдатных экстрактов проводят растворами NH₄HCO₃ или NH₄HCO₃+(NH₄)₂CO₃ [4]. Реэкстракцию молибдена из полимолибдатных экстрактов проводят щелочным реагентам NH₄OH за счет реакции деполимеризации [8].

При реэкстракции Mo(VI) из органических экстрактов молибдата МТОА 1,0 М растворами NH₄HCO₃, (NH₄)₂CO₃ и NH₄OH, Re_{Мо(VI)} за ступень составляла 45%, 67,7% и 80% соответственно. В

тоже время за 3 ступени реэкстракции 1,0 М раствором NH₄HCO₃, Re_{Мо(VI)} составила 99,9%.

При реэкстракции Mo(VI) из органических экстрактов полимолибдата МТОА 2,5 М водными растворами NH₄HCO₃ и (NH₄)₂CO₃, Re_{Мо(VI)} за ступень составляла 60% и 70% соответственно. При использовании 7,8 М раствора NH₄OH, Re_{Мо(VI)} за ступень не превышала 70%. Концентрация Mo(VI) в водных фазах после реэкстракции составляла от 100-300 г/л в зависимости от условий эксперимента. При аммиачной реэкстракции был получен кристаллический продукт, состав которого по данным РФА соответствовал соединению состава (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (JCPDS карта № 27-101).

Список литературы

1. Гостеева Н.В. Разработка технологии извлечения молибдена из отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов методами возгонки и выщелачивания. Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н. Москва, 2008.
2. Натанети С. Извлечение молибдена из отработанных катализаторов / Су СР. // Патент США № 4328191 МКИ С 01 G 39/00, НКИ 423/54. Заявл. 13.02.81, № 233401, Оpubл. 04.05.82.
3. Производство молибденита кальция высшего сорта на Балхашском горно-металлургическом комбинате. - Усть-Каменогорск, 1966.
4. Гиганов В.Г., Болотин М.Г., Степанов С.И. Физико-химические проблемы химических производств// Сборник научных трудов МХТИ им. Д.И.Менделеева. - М., - 1990. С.3-7.
5. Степанов С. И., Чекмарев А. М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований, - М., ИзДАТ, 2004, С. 345.
6. Гиганов В. Г. Экстракционное извлечение и разделение вольфрама(VI) и молибдена(VI) солями метилтриалкиламмония из карбонатных растворов. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук, - М., РХТУ, 1995 - , С. 179.
7. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколов Т. А. Аналитическая химия молибдена, - М., Наука, 1976. - С. 238.
8. Зайцева В.П., Федин В.П., Ус Т.В Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах // Тез. докл. IV Всесоюзн. совещ. (Иваново, 1989г.) 4.1. - С. 416.

УДК 542.61:546.633

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

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ПРИ КАРБОНАТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

Маунг Маунг Аунг, аспирант 4 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, polluxaung@gmail.com;

Хтет Ёе Аунг, аспирант 2 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Бояринцев Александр Валентинович, к.х.н, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Степанов Сергей Илларионович, д.х.н, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Представлены результаты по выщелачиванию скандия из красных шламов переработки бокситов растворами карбоната натрия при различных условиях.

Ключевые слова: скандий, красные шламы, карбонат натрия, выщелачивание.

RECOVERY OF SCANDIUM WITH CARBONATE PROCESSING OF RED MUD

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

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

The results of leaching of scandium from red slurries of bauxite processing by sodium carbonate solutions under different conditions was presented.

Keywords: scandium, red mud, sodium carbonate, leaching.

Извлечению скандия из красных шламов (КШ) посвящено значительное число работ. При этом варианты переработки КШ очень разнообразны. В литературе описаны различные способы перевода скандия из КШ в растворы с использованием в качестве выщелачивающего агента серной кислоты [1], соляной кислоты [2], содовых растворов [3], в том числе при барботаже углекислого газа [4]. Одним из вариантов переработки КШ является восстановительная плавка на чугун и саморассыпавшийся алюмокальциевый шлак [5], который выщелачивают водными растворами карбоната натрия с получением белитового шлама [6].

В настоящее время широкое распространение получила карбонатная переработка КШ с использованием для выщелачивания скандия из твердой фазы водных растворов карбоната натрия (соды) при одновременной сатурации пульпы CO_2 в виде отходящих печных газов. Этот метод переработки был разработан в Институте химии твердого тела Уральского Отделения РАН под руководством С.П. Яценко и подробно описан в монографии [4]. Однако степень извлечения скандия в карбонатные растворы при описанных условиях выщелачивания не превышает 15–20%, а извлечение в кондиционный продукт – 95%-ный оксид скандия не превышает 50–60% от его содержания в растворах выщелачивания. Таким образом, сквозное извлечение скандия из КШ составляет около 12–

15%, что в значительной мере снижает рентабельность такой переработки.

Одной из важнейших задач усовершенствования карбонатной схемы переработки КШ является повышение выхода скандия в растворы выщелачивания и снижение его потерь при дальнейшей переработке карбонатных растворов.

Решение этой сложной технологической задачи может быть достигнуто только при тщательной разработке химических основ процесса выщелачивания, выявления основных факторов, способствующих извлечению скандия в карбонатные растворы, а также тех неблагоприятных факторов, которые приводят к обратным процессам выделения скандия из карбонатных растворов (вторичному осадкообразованию) на стадии выщелачивания.

Важным является также подбор условий карбонатного выщелачивания скандия, позволяющих перевести максимальное количество скандия в раствор при минимальном времени воздействия. В этом отношении необходимы дополнительные меры интенсификации процесса выщелачивания, к которым может быть отнесено ультразвуковое воздействие.

Целью настоящей работы явилась разработка карбонатного метода выщелачивания скандия из КШ с извлечением до 50% от исходного содержания в КШ.

В работе использовали КШ, химический анализ которого представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав образца КШ, в % масс.

Al	Fe	Zr	Ti	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Sm
8,9	39,9	0,2	1,1	0,024	0,056	0,067	0,016	0,041	0,013
Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	-
0,024	0,056	0,019	0,022	0,017	0,018	0,014	0,015	0,012	-

Гранулометрический состав КШ был следующим: >180 мкм – 36,6%, 125-180 мкм – 29,2%, 90-125 мкм – 17,0%, 63-90 мкм – 15,4%, 45-63 мкм – 2,6%, <45 мкм – 0,2%.

В соответствии с данными РФА, в составе КШ, были идентифицированы следующие фазы: Fe₂O₃ (JCPDS карта № 73-2234), AlO(OH) (JCPDS карта № 81-0465), (Fe,Mg)Al₂SiO₂O₆(OH)₄ (JCPDS карта № 33-0655), (Fe,Al,Mg,Mn)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈ (JCPDS карта № 13-0029), (Mg_{1,5}Fe_{7,9}Al_{2,6})(Si_{6,2}Al_{1,8})(OH)₁₆ (JCPDS карта № 85-1356), CaAl₄O₇/CaO·2Al₂O₃ (JCPDS карта № 23-1037), Y₃Sc_{1,05}Fe_{3,95}O₁₂ (JCPDS карта № 71-0699), (Y_{2,74}Sc_{0,26})(Sc_{1,78}Ga_{0,22})(Ga_{2,79}Sc_{0,15})O₁₂ (JCPDS карта № 77-1064), Y_{2,97}Pr_{0,03}Sc_{0,8}Fe_{4,2}O₁₂, Gd₃Sc₂Al₃O₁₂ (JCPDS карта № 70-2028).

Карбонатное выщелачивание скандия из КШ проводили в стеклянной термостатированной ячейке при перемешивании пульпы механической мешалкой. При необходимости через слой перемешиваемой пульпы барботировали CO₂. Пульпу нагревали до заданной температуры. После достижения требуемой температуры пульпу выдерживали при перемешивании и барботаже CO₂ заданное в эксперименте время. При проведении кинетических экспериментов проводили отбор проб пульпы объемом 1-5 мл, которые фильтровали на стеклянном фильтре от твердой фазы. Анализ жидких и твердых проб на содержание скандия и других компонентов КШ проводили в аккредитованном аналитическом центре АО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ».

При выщелачивании скандия из КШ водными растворами Na₂CO₃, было установлено, что с ростом концентрации Na₂CO₃, α_{Sc} проходит через максимум при C(Na₂CO₃)~1 М, таблица 2.

Таблица 2. Зависимость α_{Sc} от концентрации Na₂CO₃.

C(Na ₂ CO ₃), М	0,25	0,4	0,75	1,1	1,5	2,1
α _{Sc} , %	0,77	2,04	3,41	6,06	6,05	0,04

Условия: содержание Sc в исходном КШ – 0,01 %, τ = 4 ч; Т:Ж=1:5, t=50±5°C.

Закономерность полученной зависимости может быть объяснена повышением растворимости карбонатных комплексов скандия с ростом карбонатности раствора с одной стороны и вторичным осадкообразованием скандия в виде его оксикарбонатов с ростом pH исходного карбонатного раствора, обусловленного повышением концентрации карбоната натрия, с другой стороны. Для предотвращения образования

Таблица 4. Зависимость α_{Sc} от времени при выщелачивании из КШ водным 1,2 М раствором Na₂CO₃ и барботаже CO₂.

τ, мин	5	15	20	25	30	35	50	65
α _{Sc} , % (1 ступень)	3,7	22	13,5	16,5	17	17	10	3,8
α _{Sc} , % (2 ступень)	3,6	4,6	7,0	6,5	6	4,5	5,5	7,0

Условия: содержание Sc в исходном КШ – 0,01 %, Т:Ж=1:5, t=70±5°C, расход CO₂ - 1,5 л/мин.

малорастворимых оксикарбонатов скандия, необходимо снижать pH карбонатного раствора, например, насыщая раствор газообразным CO₂. Барботаже газообразного CO₂ через раствор Na₂CO₃ приводит к изменению соотношения CO₃²⁻/HCO₃⁻ и соответствующему изменению pH раствора, что должно приводить к подавлению процесса образования оксикарбонатов скандия.

В таблице 3 представлены кинетические данные по выщелачиванию скандия водным 1,0 М раствором Na₂CO₃ при одновременном барботаже CO₂ через пульпу КШ, перемешиваемую механической мешалкой.

Таблица 3. Зависимость α_{Sc} от времени при выщелачивании из КШ водным 1,0 М раствором Na₂CO₃ и барботаже CO₂.

τ, мин	1	2	3	4	5	7	10
α _{Sc} , %	3,8	3,8	3,8	5,5	7	9,5	17,5

Условия: содержание Sc в исходном КШ – 0,01 %, Т:Ж=1:5, t=70±5°C, расход CO₂ - 1,5 л/мин.

Полученные кинетические данные показали, что при проведении процесса в указанных выше условиях в течение 10 мин., α_{Sc} составляет 17%, что почти в три раза выше, чем при выщелачивании без барботажа CO₂. В отобранных для анализа пробах во времени наблюдали образование вторичного осадка, содержание Sc в котором не превышало 0,2%, осадок представлял собой соединения алюминия. Условия малых времен выщелачивания Sc из КШ при одновременной сатурации пульпы CO₂ были исследованы более подробно. Выщелачивание проводили в течение более длительного периода времени, а также одну и ту же порцию шлама после отмывки от маточного раствора выщелачивали дважды. В таблице 4 представлены кинетические данные по выщелачиванию Sc из исходных КШ в течение 65 мин. на 1 и 2 ступени процесса.

Кинетическая кривая первой ступени проходила через максимум в области 15-20 мин. α_{Sc} в области максимума составляла ~17%, что согласуется с данными таблицы 2. В то же время, увеличение времени выщелачивания до одного часа приводило к снижению содержания Sc в растворе до <1 мг/л, что соответствовало α_{Sc} - 4%. На второй ступени α_{Sc} также проходит через максимум в области 15-20 мин., однако её абсолютная величина уменьшается в три раза. Суммарная α_{Sc} в максимумах кинетических кривых составила 25-30%. Проведение выщелачивания Sc из КШ в течение длительного времени (10 ч) в принятых условиях также не приводило к существенному повышению α_{Sc}.

При проведении процесса выщелачивания Sc из КШ растворами Na_2CO_3 под избыточным давлением CO_2 в автоклаве (5-10 атм.), предполагали, что повышение концентрации CO_2 в системе позволит увеличить выход Sc в карбонатно-бикарбонатный раствор. Однако максимально достигнутая величина α_{Sc} равная 9,9%, свидетельствовала о необходимости проведения выщелачивания в автоклаве при температурах $\sim 100^\circ\text{C}$, что нецелесообразно из-за высоких энергетических затрат и повышенного давления.

Для повышения α_{Sc} при выщелачивании из КШ проводили интенсификацию процесса путем воздействия на пульпу ультразвука (УЗ). Для этих целей выщелачивание проводили в специальной ячейке, в которую помещали пульпу КШ и УЗ излучатель, соединенный с УЗ генератором. Также в ячейку помещали барботер CO_2 для периодической сатурации пульпы. При проведении выщелачивания в условиях воздействия УЗ возможны два варианта обработки: непрерывное в течение всего процесса выщелачивания и периодическое с различным периодом УЗ обработки и выщелачивания без УЗ воздействия.

Непрерывное УЗ воздействие на карбонатную пульпу приводило к повышению α_{Sc} по сравнению с выщелачиванием без УЗ. За 1 мин. проведения такого процесса α_{Sc} достигала 50%. Однако при дальнейшей УЗ обработке α_{Sc} снижалось до 8%. Такой вариант проведения выщелачивания не позволяет извлекать Sc в растворы, особенно при организации промышленного процесса. Поэтому на следующем этапе исследования были проведены эксперименты при периодической УЗ обработке пульпы.

При периодическом воздействии УЗ в процессе выщелачивания Sc из КШ уже в первом цикле перемешивание – воздействие УЗ α_{Sc} составила 36,5%. Полученный результат подтвердил возможность интенсификации процесса выщелачивания (снижение времени выщелачивания составило более чем в 2-3 раза), а также указывал на повышение α_{Sc} под воздействием УЗ. В то же время, длительная обработка УЗ с переменным перемешиванием (циклы 2 и последующие) приводила к вторичному осаждению Sc из растворов и постепенному снижению его извлечения (до 13%).

Одним из вариантов снижения вторичного осадкообразования Sc из карбонатных растворов при выщелачивании в присутствии УЗ является снижение времени обработки и общего времени цикла. В этом случае возможно удержание большей части перешедшего в раствор Sc. Однако было установлено, что при снижении времени УЗ обработки и времени перемешивания приводило к снижению α_{Sc} , при этом извлечение Sc снижалось с 27% до 10,5%.

Последовательное проведение 3-х ступеней выщелачивания в режиме перемешивание – УЗ

обработка пульпы позволяло достигнуть $\alpha_{\text{Sc}}=39-43\%$.

При изучении выщелачивания скандия из КШ водными растворами бикарбоната натрия и его смесями с карбонатом натрия при одновременной сатурации пульпы CO_2 , было установлено, что при использовании 0,8 М раствора NaHCO_3 при выщелачивании Sc из КШ в указанных в таблице 3 условиях, α_{Sc} составляла 0,01%. В то же время использование раствора состава 1,0 М Na_2CO_3 + 0,6 М NaHCO_3 позволяло повысить α_{Sc} до 25%, а при использовании 1,0 М, 2,0 М и 3,0 М растворов Na_2CO_3 , α_{Sc} за ступень составляла 26,7%, 44,4% и 45,8% соответственно. При этом было установлено, что более двух ступеней последовательного выщелачивания скандия из КШ проводить нецелесообразно, т.к. уже на второй ступени α_{Sc} не превышало 4%. α_{Sc} за две ступени при использовании 2,0 М растворов Na_2CO_3 α_{Sc} составляла 50%.

При выщелачивании скандия из КШ на 3-х ступенях противоточного каскада, α_{Sc} составила 50%. Выщелачивание проводили 2,0 М раствором Na_2CO_3 при $t=70^\circ\text{C}$ и Т:Ж=1:5, расход газообразного CO_2 составлял 1,5 л/мин. Время ступени составляло 2 часа. Полученные данные позволяют рассматривать процесс выщелачивания скандия из КШ водными концентрированными растворами карбоната натрия при одновременной сатурации пульпы углекислым газом как более эффективный, по сравнению с описанными в литературе способами [4].

Список литературы

1. Патент РФ № 2196184. Способ переработки скандийсодержащих растворов / Кудрявский Ю.П., Анашкин В.С., Казанцев В.П., Трапезников Ю.Ф., Смирнов А.Л., Стрелков В.В. Оpubл. 10.01.2003г.
2. Патент РФ №: 2176680. Способ извлечения скандия из растворов переработки техногенного сырья / Анашкин В.С., Кудрявский Ю.П., Казанцев В.П., Трапезников Ю.Ф., Яценко С.П., Диев В.Н. Оpubл. 10.12.2001г.
3. Патент РФ № 2201988. Способ извлечения скандия при переработке бокситов на глинозем / Диев В.Н., Сабирзянов Н.А., Скрыбнева Л.М., Яценко С.П., Анашкин В.С., Аминов С.Н., Завадский К.Ф., Сысоев А.В. Устич Е.П. Оpubл. 10.06.2004г.
4. Патент РФ № 2247788. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А., Рубинштейн Г.М., Диев В.Н., Скрыбнева Л.М. Оpubл. 10.03.2005г.
5. Деревянкин В.А., Поротникова Т.П., Кочерова Е.К. и др. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1981, № 5. – С. 119–120.
6. Деревянкин В.А., Гасик М.И., Анелок Л.И. и др. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1981, № 5. – С. 84–85.

УДК 542.61:546.62

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

БЕЗАВТОКЛАВНОЕ ЩЕЛОЧНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ АЛЮМИНИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

Хтет Йе Аунг, аспирант 2 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail:htetyeaung61058@gmail.com;

Маунг Маунг Аунг, аспирант 4 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Бояринцев Александр Валентинович, к.х.н, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Степанов Сергей Илларионович, д.х.н, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Представлены результаты по выщелачиванию алюминия из красных шламов переработки бокситов растворами гидроксида натрия при различных условиях.

Ключевые слова: скандий, красные шламы, гидроксид натрия, выщелачивание.

NON-AUTOCLAVE ALKALINE LEACHING OF ALUMINIUM FROM RED MUD

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

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

The results of leaching of aluminum from red mud of bauxite processing with sodium hydroxide under different conditions was presented.

Keywords: scandium, red mud, sodium hydroxide, leaching.

В настоящее время актуальным представляется решение проблемы вовлечения в переработку альтернативных, техногенных, сырьевых источников РЗМ и других металлов, в частности отходов мокрой магнитной сепарации железо-ванадиевых руд, красных шламов (КШ) переработки бокситов, золошлаковых отходов (ЗШО) сжигания энергетических углей и др. источников.

КШ это токсичные, нерастворимые отходы глиноземного производства, которые являются огромной проблемой, как для производителя, так и для сопредельных территорий, представляя угрозу населению и окружающей среде. С одной стороны, в настоящее время отсутствует эффективная технология утилизации КШ, а с другой - наблюдается устойчивая тенденция к наращиванию производства глинозема, и, следовательно, увеличению объёмов КШ. На данное время в мире накопилось уже свыше 1,5 миллиарда тонн КШ [1]. Такие объёмы представляют реальную экологическую угрозу территориям, прилегающим к шламоохранилищам.

В ряде работ [2-4], КШ рассматривается как сырьё для получения соединений алюминия, железа, титана, скандия, циркония, иттрия и др. Первоначально, основные исследования проводились в направлении развития новых способов переработки КШ для более глубокого извлечения глинозема и щелочи [2]. Для этого предлагалось проводить специальные операции с добавками на стадии выщелачивания боксита или же применять гидротермическую обработку самого КШ. В настоящее время в центре внимания находятся вопросы, связанные с комплексной переработкой КШ, с извлечением наиболее ценных

полезных компонентов, а наибольшие усилия уделяются извлечению скандия - металла, имеющего не только высокую стоимость в денежном выражении, но и чрезвычайно важного в плане технического применения [3, 4]. КШ могут служить важным промышленно значимым источником титана (TiO_2 - 2,65%), ванадия (V_2O_5 - 0,15%), ниобия (0,002%), циркония (ZrO_2 - 0,12%), галлия (0,005%), скандия (0,010%), иттрия (0,030%), лантаноидов (Ln_2O_3 - 0,14%), извлечение которых может быть рентабельно лишь при комплексной переработке. Совершенно очевидно, что в настоящее время назрела необходимость разработки такой технологии, применение которой позволит извлечь максимальное количество полезных компонентов из КШ, а саму основу направить для использования в смежные отрасли промышленности.

Существенный вклад в экономику глиноземного производства может внести доизвлечение глинозема из КШ, в котором содержится около 13,5% Al_2O_3 . При извлечении алюминия в процессе щелочной переработки КШ будет происходить концентрирование скандия, железа и других не растворимых в растворах NaOH компонентов КШ, что может упростить дальнейшую их переработку. Например, обезалюминенный КШ с содержанием железа 50-60% может быть направлен на получение окатышей в черную металлургию.

Целью настоящей работы явилось изучение процесса безавтоклавного выщелачивания алюминия и красных шламов водными растворами гидроксида натрия.

В работе использовали КШ, химический анализ которого представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав образца КШ, в % масс.

Al	Fe	Zr	Ti	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Sm
8,9	39,9	0,2	1,1	0,024	0,056	0,067	0,016	0,041	0,013
Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	-
0,024	0,056	0,019	0,022	0,017	0,018	0,014	0,015	0,012	-

Гранулометрический состав КШ был следующим: >180 мкм – 36,6%, 125-180 мкм – 29,2%, 90-125 мкм – 17,0%, 63-90 мкм – 15,4%, 45-63 мкм – 2,6%, <45 мкм – 0,2%.

В соответствии с данными РФА, в составе КШ, было идентифицировано наличие следующих фаз: Fe_2O_3 (JCPDS карта № 73-2234), $\text{AlO}(\text{OH})$ (JCPDS карта № 81-0465), $(\text{Fe},\text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ (JCPDS карта № 33-0655), $(\text{Fe},\text{Al},\text{Mg},\text{Mn})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (JCPDS карта № 13-0029), $(\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{7,9}\text{Al}_{2,6})(\text{Si}_{6,2}\text{Al}_{1,8})(\text{OH})_{16}$ (JCPDS карта № 85-1356), $\text{CaAl}_4\text{O}_7/\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS карта № 23-1037), $\text{Y}_3\text{Sc}_{1,05}\text{Fe}_{3,95}\text{O}_{12}$ (JCPDS карта № 71-0699), $(\text{Y}_{2,74}\text{Sc}_{0,26})(\text{Sc}_{1,78}\text{Ga}_{0,22})(\text{Ga}_{2,79}\text{Sc}_{0,15})\text{O}_{12}$ (JCPDS карта № 77-1064), $\text{Y}_{2,97}\text{Pr}_{0,03}\text{Sc}_{0,8}\text{Fe}_{4,2}\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS карта № 70-2028).

Выщелачивание алюминия из образцов КШ растворами NaOH проводили в реакторе из нержавеющей стали, оборудованном механической мешалкой футерованной фторопластом. Реактор устанавливали в глицериновую баню, нагрев которой осуществляли электрической плиткой. Температуру контролировали и поддерживали с помощью контактного термометра и электрического реле-прерывателя нагрева. Реактор также был оборудован обратным холодильником. В реактор помещали требуемое количество раствора NaOH , нагревали до температуры $85\div 120^\circ\text{C}$ и при интенсивном перемешивании добавляли порциями навеску КШ. Температуру реакционной смеси поддерживали с точностью $1\div 5^\circ\text{C}$. В кинетических экспериментах осуществляли отбор реакционной пульпы из реактора через отвод без остановки мешалки. Суммарный объем всех проб отбираемой пульпы не превышал 10% от основной массы реакционной смеси.

Концентрацию алюминия в щелочных растворах определяли титриметрическим методом с ацетатом цинка. Концентрацию кремния в щелочных растворах определяли спектрофотометрическим методом, основанном на образовании желтого кремнемолибденового комплекса, его восстановлением аскорбиновой кислотой до кремнемолибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора. Оптическую плотность измеряли при 825 нм , $C(\text{SiO}_2)=10,3\cdot\text{Di}+0,98$, $R=0,98$.

При изучении кинетики выщелачивания алюминия из КШ растворами NaOH , было установлено, что за 240-300 мин, в системе наблюдается выход на равновесие, рис. 1. Также было установлено, что α_{Al} возрастает с 5% до 16% с ростом концентрации NaOH от 0,5 М до 4,0-7,0 М.

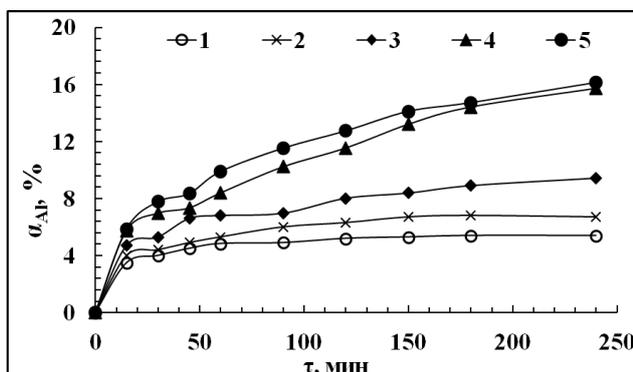


Рис. 1. Кинетические кривые выщелачивания Al из красного шлама водными растворами NaOH . Условия: Т:Ж=1:5, $t=85^\circ\text{C}$, скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.

1 – 0,5 М NaOH ; 2 – 1,0 М NaOH ; 3 – 2,0 М NaOH ; 4 – 4,0 М NaOH ; 5 – 7,0 М NaOH .

При повышении температуры процесса с 85°C до $100\text{-}120^\circ\text{C}$, α_{Al} за ступень возрастала на 2-5%, рис. 2. Повышение концентрации NaOH с 4,0 М до 10 М не приводило к существенному повышению α_{Al} . При 2-х стадийном выщелачивании, α_{Al} за 2 ступени составила 20-25% в условиях 4,0 М NaOH и $t=100^\circ\text{C}$. Также при изучении выщелачивания при различных Т:Ж, было установлено, что при изменении Т:Ж с 1:3 до 1:10 в пользу жидкой фазы, α_{Al} возрастала на 5-7%.

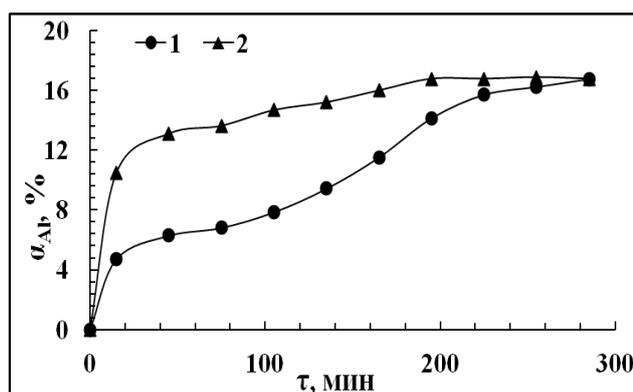


Рис. 2. Кинетические кривые выщелачивания Al из красного шлама водными растворами NaOH . Условия: Т:Ж=1:5, скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.
1 – 4,0 М NaOH , $t=100^\circ\text{C}$; 2 – 10,0 М NaOH , $t=100^\circ\text{C}$.

Механообработка КШ приводит к повышению α_{Al} до 24%. При этом время процесса сокращается до 30 мин. Кинетическая кривая выщелачивания алюминия проходит через максимум, рис. 3.

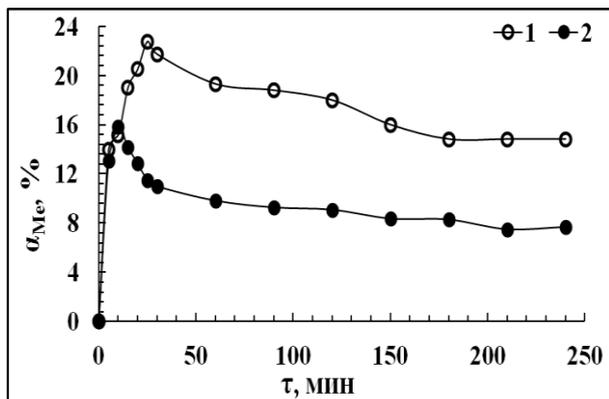


Рис. 3. Кинетические кривые выщелачивания Al (1) и Si (2) из механоактивированного красного шлама водными растворами NaOH. Условия: 7,0 М NaOH Т:Ж=1:5, t=85°C скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.

Условия механообработки: Pulverisette 5, отношении масс мелющие тела: проба КШ=10:1, время обработки 30 мин., центробежное ускорение - 20g, мелющие тела – стальные шары, D_ш=25 мм.

Снижение содержания алюминия в щелочном растворе с увеличением времени перемешивания пульпы связано, по-видимому, с образованием малорастворимых гидроалюмосиликатов, выпадающих в виде вторичных осадков [5]. Подтверждением этому служат данные по выщелачиванию кремния в данной системе, рис. 3.

Кинетическая кривая выщелачивания кремния так же проходит через максимум.

Список литературы

1. Hausberg J. Evaluation of bauxite availability / J. Hausberg, F.M. Meyer, J. Grassmann and H. Sievers // Light Metals. 2001. P. 91-96.
2. Грачев В.В. Определение различных форм серы в гидроалюмосиликатах натрия и красных шламов /В.В. Грачев, Н.В. Шевченко, Т.Н. Северухина // Цветная металлургия. 1986. №1. С.30-32.
3. Сабирзянов Н.А. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов/ Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко.- Екатеринбург: УрО РАН, 2006.386с.
4. Анашкин В.С. Разработка технологических схем безотходной и комплексной переработки низкокачественных бокситов и красных шламов /В.С. Анашкин, Э.С.Фомин, С.П. Яценко/ Тез.докл. II Междунар. Научнопракт. Конференции «Металлургия легких металлов, проблемы и перспективы, М.:22-23.11.2006. С.41-45.
5. Туманов Ю.Н. Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, энергосбережение, качество / Ю.Н. Туманов . – М. : Физматлит, 2013 . – 816 с.

УДК 542.61:546.776

Краснобабцев М.А., Вольф А.С., Поляков С.А., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

АММИАЧНО-КАРБОНАТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ

Краснобабцев Михаил Андреевич, студент 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: 1svbot@rambler.ru;

Вольф Алексей Сергеевич, аспирант 1 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Поляков Станислав Андреевич, аспирант 1 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Бояринцев Александр Валентинович, к.х.н, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Степанов Сергей Илларионович, д.х.н, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Представлены результаты по выщелачиванию молибдена из отработавшего молибден-кобальтового катализатора растворами аммиака и солями аммония при различных условиях. Проведено математическое моделирование кинетических кривых выщелачивания с использованием уравнений гетерогенных процессов в системах твердое-жидкость-газ, подобрано уравнение, хорошо описывающее процесс, рассчитаны константы скорости выщелачивания молибдена.

Ключевые слова: молибден, алюмомолибденкобальтовый катализатор, гидроочистка нефтяных фракций, гидроксид аммония, карбонат аммония, бикарбонат аммония, выщелачивание, кинетика, константа скорости.

AMMONIUM CARBONATE LEACHING OF MOLYBDENUM FROM SPENT HYDROTREATMENT CATALYST

Krasnobabcev M.A., Wolf A.S., Polyakov S.A., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

The results of molybdenum leaching from spent cobalt-molybdenum catalyst by ammonia and ammonium salts solutions under different conditions was presented. Mathematical modeling of kinetic curves using heterogeneous process equations for solid-gas systems was carried out. The equation describing the process was chosen. The rate constants was calculated.

Keyword: molybdenum, spent hydrotreatment catalyst, ammonium hydroxide, ammonium carbonate, ammonium bicarbonate, leaching, kinetics, reaction rate constant.

С увеличением объемов потребления катализаторов в нефтехимической промышленности стала актуальной проблемой утилизация катализаторов, выработавших свой ресурс и не подлежащих дальнейшей эксплуатации. В процессе гидроочистки нефтяных фракций применяются серостойкие гидрирующие катализаторы, представляющие собой сочетание оксидов Mo, W, Ti, Ni, Co, нанесенных на носитель - преимущественно γ - Al_2O_3 и промотированных различными добавками [1]. Наибольшее распространение получили алюмомолибденникелевые (АМН) и алюмомолибденкобальтовые (АМК) катализаторы [2].

В настоящее время более эффективными способами выделения молибдена из АМК и АНМ по сравнению с их кислотным разложением являются процессы, в которых Mo извлекают аммиачным раствором в составе молибдата аммония или содовым раствором в составе молибдата натрия [3].

В настоящей работе использовали образцы отработанного алюмо-молибден-кобальтового катализатора (далее в тексте отработанный АМК), представляющего собой частицы в форме

четырёхлистника черного цвета размером 1-1,5×7-8 мм. Содержание Mo в отработанном катализаторе составляло 11,3%, Co – 2,5%, Al – 27,6%, Fe – 0,1% и Pb – 0,015%. РФА образца отработанного АМК идентифицировано 3 фазы: Al_2O_3 (JCPDS карта № 01-1307), Co_3O_4 (JCPDS карта № 74-1657) и MoO_3 (JCPDS карта № 05-0506). Изучение кинетики выщелачивания Mo(VI) из отработанного АМК растворами NH_4OH , $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4HCO_3 проводили методом отбора проб в изотермических условиях. Содержание Mo(VI) в водных растворах определяли спектрофотометрически с роданидом калия при 440 нм. Концентрацию Al в водных растворах определяли титриметрическим методом с ацетатом цинка. Концентрацию Co в водных растворах определяли гравиметрическим методом с 1-нитрозо-2-нафтолом.

При выщелачивании отработанного катализатора водными растворами NH_4OH , $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4HCO_3 , величина α_{Mo} за ступень не превышала 10%. Для повышения скорости процесса и достижения более высоких величин α_{Mo} , последующие выщелачивания проводили, используя измельченный катализатор.

Гранулометрический состав измельченного АМК был следующим: 1-5 мкм -16,9%, 5-10 мкм – 11,4%, 10-20 мкм – 21,4%, 20-30 мкм – 15,6%, 30-40 мкм – 11%, 40-50 мкм – 5,1%, 50-60 мкм – 6,3%, 60-70 мкм – 7,3%, 70-80 мкм – 0,4%, 80-200 мкм – 2,1%, 200-300 мкм – 2,5%.

При выщелачивании Мо из измельченного катализатора водными растворами NH_4OH было установлено, что увеличение температуры от 50°C до 70°C, повышает α_{Mo} за 120 мин. с 22,8% до 23,5%, таблица 1. При этом α_{Al} составляла 2,4% (C_{Al} в растворе 0,14 г/л) при $t=50^\circ\text{C}$ и 4,2% (C_{Al} в растворе 0,23 г/л) при $t=70^\circ\text{C}$. Содержание NH_4OH в растворе через 120 мин выщелачивания для $t=50^\circ\text{C}$ составило 0,7 М, а для $t=70^\circ\text{C}$ – 0,6 М. Концентрация Со в растворе составила – 0,06 г/л ($\alpha_{\text{Co}}=3,6\%$).

При увеличении времени перемешивания со 120 мин до 420 мин, степень извлечения Мо возрастала с 23% до 31%, при этом выход на равновесие не наблюдался, таблица 2.

При выщелачивании Мо из измельченного отработанного АМК водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,

α_{Mo} за один и тот же промежуток времени и при прочих равных условиях ниже по сравнению с NH_4OH , таблица 3. Увеличение температуры с 50°C до 70°C приводило к увеличению α_{Mo} с 16,7% до 23,4%. α_{Al} в раствор составила 2,0% (C_{Al} в растворе 0,1 г/л) при $t=50^\circ\text{C}$ и 2,2% (C_{Al} в растворе 0,12 г/л) при $t=70^\circ\text{C}$. Содержание Со в растворе составило – 0,09 г/л ($\alpha_{\text{Co}}=4,1\%$). рН фильтрата при $t=50^\circ\text{C}$ и 70°C составлял 8,9.

При проведении процесса выщелачивания в стальном автоклаве при избыточном давлении CO_2 равным 5 атм., наблюдали повышение α_{Mo} , таблица 4. В тоже время увеличение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с 0,5 М до 0,75 М не приводило к увеличению α_{Mo} , при этом α_{Al} в обоих случаях составляла 2,4% (C_{Al} в растворе 0,14 г/л). Содержание Со в растворе составило – 0,04 г/л ($\alpha_{\text{Co}}=2,9\%$). рН фильтратов был равным 8,3.

При выщелачивании Мо из измельченного отработанного АМК водными растворами NH_4HCO_3 наблюдали снижение α_{Mo} по сравнению с результатами, полученными для NH_4OH , таблица 5.

Таблица 1. Кинетика выщелачивания Мо из не обожженного измельченного отработанного АМК 1,1 М водным раствором NH_4OH .

τ_{K} , МИН	0	5	10	15	30	45	60	90	120
$t = 50^\circ\text{C}$									
α_{Mo} , %	0,0	9,2	11,9	15,4	20,4	22,1	22,8	22,8	22,8
$t = 70^\circ\text{C}$									
α_{Mo} , %	0,0	17,3	18,8	20,7	21,2	23,0	23,4	23,4	23,5

Условия выщелачивания: $T:Ж=1:50$, скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.

Таблица 2. Кинетика выщелачивания Мо из не обожженного измельченного отработанного АМК 1,0 М водным раствором NH_4OH (длительное выщелачивание).

τ_{K} , МИН	0	30	60	90	120	180	240	300	420
α_{Mo} , %	0,0	21,4	23,2	24,0	27,2	27,8	28,1	31,1	31,0

Условия выщелачивания: $T:Ж=1:5$, $t = 70^\circ\text{C}$, скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.

Таблица 3. Кинетика выщелачивания Мо из не обожженного измельченного отработанного АМК 1,0 М водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

τ_{K} , МИН	0	5	10	15	30	45	60	90	120
$t = 50^\circ\text{C}$									
α_{Mo} , %	0,0	12,0	14,0	16,1	16,8	16,5	16,4	16,4	16,7
$C((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$, М	1,0	0,48	0,43	0,43	0,42	0,42	0,41	0,41	0,41
$t = 70^\circ\text{C}$									
α_{Mo} , %	0,0	17,0	19,4	18,8	18,8	21,6	22,8	23,0	23,4
$C((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$, М	1,00	0,55	0,44	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36

Условия выщелачивания: $T:Ж=1:50$, скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.

Таблица 4. Кинетика выщелачивания Мо из измельченного отработанного АМК водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии CO_2 .

№ п.п.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
τ_{K} , МИН	0	5	10	15	30	45	60	90	120
0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$									
α_{Mo} , %	0,0	9,9	16,4	14,2	20,0	20,8	21,3	21,5	21,8
0,75 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$									
α_{Mo} , %	0,0	14,2	16,3	21,6	21,9	22,1	21,9	21,9	21,9

Условия выщелачивания: стальной автоклав, $p(\text{CO}_2)_{\text{ИЗБ}}=5$ атм., $T:Ж=1:50$, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.

Таблица 5. Кинетика выщелачивания Мо из измельченного отработанного АМК 1,2 М водным раствором NH_4HCO_3 .

τ_{K} , МИН	0	5	10	15	30	60	90	120
α_{Mo} , %	0,0	12,1	14,0	15,2	16,8	19,6	20,1	20,5
$C(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$, М	1,2	0,39	0,41	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39

Условия выщелачивания: $T:Ж=1:50$, $t=50^\circ\text{C}$, скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.

α_{Al} составила 0,9% (C_{Al} в растворе 0,05 г/л). Содержание Со в растворе составляло 0,03 г/л ($\alpha_{Co}=2,7\%$). рН фильтратов составляло 8,9.

Таким образом α_{Mo} возрастает в ряду $NH_4HCO_3 < (NH_4)_2CO_3 < NH_4OH$. К повышению α_{Mo} приводит увеличение температуры процесса и повышение концентрации выщелачивающего реагента. При выщелачивании кобальт частично переходит в раствор, в тоже время как Al практически не выщелачивается.

Для определения констант скорости процесса и идентификации его лимитирующей стадии проводили математическое моделирование экспериментально полученных зависимостей α_{Mo} от времени кинетическими уравнениями, описывающими гетерогенные процессы: Колмогорова-Ерофеева - $(-\ln(1-\alpha))^{1/3}=k(\tau-\tau_0)$, Праута-Томпкинса - $\ln(\alpha/(1-\alpha))=k\tau$, первого порядка, Яндера - $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=k\tau$, Гинстлинга-Броунштейна - $1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=k\tau$, анти-Яндера - $((1+\alpha)^{1/3}-1)^2=k\tau$, анти-Гинстлинга - $1-(2/3)\alpha-(1+\alpha)^{2/3}=k\tau$, сжимающейся сферы - $1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau$, экспоненциального закона - $\ln(\alpha)=k\tau$, Кригера-Циглера - $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=k\tau$, Журавлева - $((1-\alpha)^{-1/3}-1)^2=k\tau$, сжимающегося цилиндра - $1-(1-\alpha)^{1/2}=k\tau$, сжимающегося объема (куба или сферы) - $1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau$ и Валенси - $(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=k\tau$, которые широко применяются для описания кинетики гетерогенных процессов в системах твердое – газ. Однако многие допущения, которые были приняты при выводе этих уравнений, могут быть распространены и для гетерогенных систем твердое – жидкость. Применимость этих уравнений к системам твердое – жидкость может быть подтверждена адекватностью описания экспериментальных данных, которая зависит от степени линеаризации кинетических кривых в координатах соответствующего уравнения.

Таблица 6. Величины констант скоростей процесса выщелачивания Мо из измельченного отработанного АМК водными растворами NH_4OH , $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4HCO_3 , рассчитанных на основании уравнения Яндера.

Реагент	Конц-я, М	t, °C	p(CO ₂)изб, атм.	C _{Mo(VI)} , г/л	α_{Mo} , %	$k_1 \cdot 10^{-4}$, мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^{-4}$, мин ⁻¹	R ₁	R ₂
NH ₄ OH	1,1	50	-	0,54	22,8	1,6	0,001	0,9881	1,0000
NH ₄ OH	1,1	70	-	0,58	23,5	4,2	0,004	0,9740	0,9800
(NH ₄) ₂ CO ₃	1,0	50	-	0,38	16,7	2,3	0,002	0,9630	1,0000
(NH ₄) ₂ CO ₃	1,0	70	-	0,54	23,4	3,8	0,001	0,9830	1,0000
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,5	20±2	5	0,50	21,8	1,8	0,010	0,9742	0,9700
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,75	20±2	5	0,49	21,9	3,8	0,001	0,9920	1,0000
NH ₄ HCO ₃	1,2	50	-	0,48	20,5	2,1	0,020	0,9700	0,9800

Полученные экспериментальные зависимости в координатах уравнения Яндера: $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=k\tau$, распадаются на две прямые, линейность которых подтверждается высокими коэффициентами корреляции (R₁ и R₂). Каждый линейный участок характеризуется различными величинами тангенсов углов наклона, соответствующих различным скоростям протекания процесса (k₁ и k₂), таблица 6. Активная стадия выщелачивания Мо в зависимости от условий эксперимента проходит в течение 10-40 мин. 2-я стадия (40-120 мин.) характеризуется меньшей величиной угла наклона, что соответствует снижению значения константы скорости. Такой характер можно объяснить сменой режимов протекания процесса

Проведенные расчеты показали, что некоторые из представленных уравнений действительно хорошо описывают экспериментальные кинетические кривые и могут быть использованы для расчета констант скорости выщелачивания молибдена из отработанного катализатора при различных условиях.

В представленных кинетических уравнениях величина степени превращения твердого вещества (α), характеризует величину превращения твердого тела, а ее зависимость от времени отражает скорость процесса. В условиях изучаемой системы, степень превращения является степенью извлечения Мо в раствор (в долях). Величину α_{Mo} рассчитывали по формуле: $\alpha_{Mo}=(m_0-m_\tau)/m_0$; где: m_τ, г - масса Мо к моменту времени τ (величина рассчитанная на основании концентрации Мо в растворе к моменту времени τ); m₀, г - исходная масса Мо в навеске отработанного катализатора; τ - время процесса.

При математической обработке было установлено, что линеаризация экспериментальных кинетических данных лучше всего происходит в координатах уравнения Яндера, при выводе которого использованы следующие допущения: 1) реагируют сферические частицы одинакового размера, 2) процесс стационарен (уже образовался однородный слой твердого продукта), 3) диффузия протекает только в сторону центра частиц, 4) образования твердых растворов не происходит, 5) коэффициент диффузии постоянен, б) толщина пленки продуктов реакции на поверхности твердого тела меняется по параболическому закону.

Результаты математического моделирования кинетических кривых выщелачивания Мо из отработанного АМК по уравнению Яндера представлены в таблице 6.

выщелачивания и снижением концентрации реагента во времени.

Список литературы

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие. - Уфа: Гилем, 2002.
2. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. - М.: Химия, 1971.
3. Гостеева Н.В. Разработка технологии извлечения молибдена из отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов методами возгонки и выщелачивания. Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н. – М., - 2008.
4. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций М.: Мир, 1972. – С. 555.

УДК 542.61:546.776

Краснобабцев М.А., Гавриченко Н.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

КАРБОНАТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ

Краснобабцев Михаил Андреевич, студент 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: 1svbot@rambler.ru;

Гавриченко Никита Владимирович, студент 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Бояринцев Александр Валентинович, к.х.н, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Степанов Сергей Илларионович, д.х.н, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Представлены результаты по выщелачиванию молибдена из отработавшего алюминий–молибден-кобальтового катализатора растворами карбоната натрия при различных условиях.

Ключевые слова: молибден, отработанный катализатор гидроочистки нефтяных фракции, карбонат натрия, выщелачивание, кинетика.

CARBONATE LEACHING OF MOLYBDENUM FROM SPENT HYDROTREATMENT CATALYST

Krasnobabcev M.A., Gavrichenko N.V., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

The results of molybdenum leaching from spent cobalt-molybdenum catalyst by solutions of sodium carbonate under different conditions was presented.

Keywords: molybdenum, spent hydrotreatment catalyst, sodium carbonate, leaching, kinetics.

В настоящее время наиболее высокоселективными по сравнению с кислотным разложением являются схемы, в которых Мо выделяется аммиачным раствором в составе молибдата аммония или содовым раствором в составе молибдата натрия. Хотя раствор аммиака быстро растворяет MoO_3 - активный молибденовый компонент катализатора, обеспечивая высокую степень извлечения, следует учитывать, что помимо MoO_3 в отработанных катализаторах гидроочистки содержатся молибдаты, сульфаты, алюмосиликаты и другие соединения, образующиеся при дезактивации катализатора в процессе эксплуатации, которые малорастворимы в растворе аммиака. В связи с этим, наиболее целесообразно извлечение Мо содовыми растворами, легко разлагающими молибдаты.

При выщелачивании Мо из отработанного обожженного измельченного никель-молибден-алюминиевого катализатора марки ГКД-205 1,65 М раствором Na_2CO_3 при Т:Ж=1:10 и $t=95^\circ\text{C}$, $\alpha_{\text{Мо}}$ за 1 ступень составляла 90 % [1]. При выщелачивании Мо обожженного не измельченного кобальт-молибден-алюминиевого катализатора марки АКМ1 100 г/л раствором Na_2CO_3 при Т:Ж=1:4 и $t=85^\circ\text{C}$ $\alpha_{\text{Мо}}$ за 2 ступени достигала 89 % [2]. Так же было показано, что с увеличением температуры процесса и концентрации Na_2CO_3 доля растворенного MoO_3 в составе отработанного катализатора возрастает [1, 2].

Целью настоящего исследования является изучение кинетики и оптимизация условий выщелачивания молибдена из отработанного алюмо-

молибден-кобальтового катализатора растворами карбоната натрия.

В работе использовали образцы отработанного алюмо-молибден-кобальтового катализатора (далее в тексте отработанный катализатор), представляющего собой частицы в форме четырехлистника черного цвета размером 1-1,5×7-8 мм. Содержание Мо в отработанном катализаторе составляло 11,3%, Со – 2,5%, Al – 27,6%, Fe – 0,1% и Pb – 0,015%. По результатам РФА образца отработанного катализатора идентифицировано 3 фазы: Al_2O_3 (JCPDS карта № 01-1307), Co_3O_4 (JCPDS карта № 74-1657) и MoO_3 (JCPDS карта № 05-0506). Изучение кинетики выщелачивания Мо из отработанного катализатора растворами Na_2CO_3 проводили методом отбора проб, в изотермических условиях. Содержание Мо(VI) в водных растворах определяли спектрофотометрически с роданидом калия при 440 нм, $C_i=0,0093 \cdot D_i$, $R=0,998$. Концентрацию Al в водных растворах определяли титриметрическим методом с ацетатом цинка. Концентрацию Со в водных растворах определяли гравиметрическим методом с 1-нитрозо-2-нафтолом. Концентрацию CO_3^{2-} -ионов в растворах определяли потенциометрическим титрованием в присутствии стеклянного электрода на рН-метре марки Elit 3320.

На начальном этапе исследований было установлено, что при выщелачивании Мо из отработанного катализатора водными растворами Na_2CO_3 , $\alpha_{\text{Мо}}$ за одну ступень не превышала 15-20%. Для повышения скорости процесса и достижения более высоких $\alpha_{\text{Мо}}$, перед выщелачиванием пробу

отработанного катализатора измельчали. Гранулометрический состав измельченного катализатора был следующим: 1-5 мкм -16,9%, 5-10 мкм - 11,4%, 10-20 мкм - 21,4%, 20-30 мкм - 15,6%, 30-40 мкм - 11%, 40-50 мкм - 5,1%, 50-60 мкм - 6,3%, 60-70 мкм - 7,3%, 70-80 мкм - 0,4%, 80-200 мкм - 2,1%, 200-300 мкм - 2,5%.

При выщелачивании Мо из измельченного отработанного катализатора водными растворами

Таблица 1. Кинетика выщелачивания Мо из измельченного отработанного катализатора водными растворами Na_2CO_3 .

τ_K , мин	0	5	10	15	30	45	60	90	120
1,1 М Na_2CO_3									
$\alpha_{\text{Мо}}$, %	0,0	10,4	13,4	19,8	22,8	23,8	24,5	24,5	24,6
$C(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{РАВН.}}$, М	1,10	0,56	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
2,0 М Na_2CO_3									
$\alpha_{\text{Мо}}$, %	0,0	18,0	22,7	25,0	25,6	26,1	26,1	26,2	26,3
$C(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{РАВН.}}$, М	2,0	1,03	1,03	1,03	1,03	1,10	1,10	1,10	1,10

Условия выщелачивания: Т:Ж=1:5, $t = 50^\circ\text{C}$, скорость перемешивания пульпы - 1000 об/мин.

Таким образом при измельчении катализатора $\alpha_{\text{Мо}}$ возросла на 5-6%. Низкие значения $\alpha_{\text{Мо}}$ связаны с наличием на поверхности катализатора коксовых отложений, образующихся в процессе работы катализатора. 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 [3]. Наличие на поверхности отработанного катализатора отложений углеродсодержащих соединений, затрудняет диффузию реагента к поверхности и вглубь частиц катализатора, что существенно снижает скорость процесса выщелачивания целевого компонента в раствор. Даже при измельчении такого катализатора, скорость процесса остается низкой. Для удаления кокса с поверхности катализатора проводили его обжиг в течении 1 часа при 450°C в тонком слое. Температурный режим был выбран на основании дериватографического анализа, позволившего

Na_2CO_3 , было установлено, что $\alpha_{\text{Мо}}$ возрастает с 24,6% до 26,4% при увеличении концентрации Na_2CO_3 с 1,1 М до 2,0 М, таблица 1. рН конечного раствора при выщелачивании 1,1 М Na_2CO_3 был равен 10,7, а при выщелачивании 2,0 М Na_2CO_3 - 11,0. Содержание Со в растворах составляло <0,005 г/л. Величина α_{Al} для обоих случаев составила - 2,3%.

установить, что интенсивное выгорание кокса достигается при двух температурах: 270°C и 410°C [2]. В процессе обжига, происходит отгонка углеводородных соединений и удаление серы. Убыль массы образца катализатора составила 28,9%. Содержание основных компонентов в обожженном катализаторе составляло: Мо - 13,2%, Со - 3,0%, Al - 32,1%.

При выщелачивании Мо из обожженного неизмельченного отработанного катализатора 1,0 М раствором Na_2CO_3 максимальная $\alpha_{\text{Мо}}$ достигаемая за 60-90 мин. составила 95,9%. Установлено, что с увеличением температуры с 20°C до 100°C $\alpha_{\text{Мо}}$ возрастала с 73% до 95%, таблица 2. α_{Al} составляла 5,3% в случае $t=20\pm 2^\circ\text{C}$, 6,5% в случае 50°C , 8,6% в случае 70°C , 9,7% в случае 100°C . Концентрация Na_2CO_3 в растворе после 240 мин выщелачивания составила 0,4 М ($t=20\pm 2^\circ\text{C}$), 0,3 М ($t=50^\circ\text{C}$), 0,2 М ($t=70^\circ\text{C}$) и 0,12 М ($t=100^\circ\text{C}$). Содержание Со в растворах составляло <0,005 г/л.

Таблица 2. Кинетика выщелачивания Мо из обожженного не измельченного отработанного катализатора 1,0 М водным раствором Na_2CO_3 .

τ_K , мин	0	5	10	15	30	45	60	90	120
$\alpha_{\text{Мо}}$, % ($t=20\pm 2^\circ\text{C}$)	0,0	43,6	55,8	59,2	69,7	70,6	71,4	72,3	73,2
$\alpha_{\text{Мо}}$, % ($t=25^\circ\text{C}$)	0,0	36,8	53,3	64,1	77,4	78,3	77,8	78,4	79,3
$\alpha_{\text{Мо}}$, % ($t=50^\circ\text{C}$)	0,0	56,2	64,4	70,5	83,3	84,9	87,1	88,8	88,8
$\alpha_{\text{Мо}}$, % ($t=70^\circ\text{C}$)	0,0	55,7	67,3	72,4	84,6	88,1	89,7	91,7	91,7
$\alpha_{\text{Мо}}$, % ($t=100^\circ\text{C}$)	0,0	55,4	67,1	73,4	85,7	93,2	95,3	94,7	95,9

Условия выщелачивания: Т:Ж=1:5, скорость перемешивания пульпы - 1000 об/мин.

При выщелачивании измельченного обожженного отработанного катализатора, время достижения равновесной концентрации Мо сокращалось до 15-30 мин. При изучении влияния концентрации Na_2CO_3 и температуры на $\alpha_{\text{Мо}}$, было установлено, что с ее увеличением с 0,5 М до 1,7 М величина $\alpha_{\text{Мо}}$ возрастала на 11-14%. При увеличении температуры с 25°C до 75°C величина $\alpha_{\text{Мо}}$ возрастала на 12-15%, таблица 3. Следует отметить, что α_{Al} так же возрастала на 1,5-2,0% с увеличением концентрации Na_2CO_3 с 0,5 М до 1,7 М и на 3-5% при увеличении температуры с 25°C

до 75°C . Концентрация Со в растворах не превышала 0,005 г/л.

Следует отметить, что за 2 ступени выщелачивания растворами 0,9-2,1 М Na_2CO_3 при температуре 75°C и Т:Ж=1:2,5-10, $\alpha_{\text{Мо}}$ составляла более 99,9%.

С увеличением массового соотношения Т:Ж с 1:10 до 1:2 величина $\alpha_{\text{Мо}}$ за ступень снижалась с 97,4% до 92,2%, таблица 4. Величина α_{Al} так же снижалась с 6,3% до 2,9%.

Таблица 3. Кинетика выщелачивания Мо из обожженного измельченного отработанного катализатора растворами Na_2CO_3 при различных температурах и концентрациях Na_2CO_3 .

$\tau_{\text{к}}$, мин	0	2,5	5	10	15	20	30	45	60
$t=25^\circ\text{C}$									
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (0,5 М Na_2CO_3)	0,0	41,4	60,3	69,1	70,5	69,1	68,3	69,4	70,5
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (0,9 М Na_2CO_3)	0,0	50,2	67,8	73,1	73,1	74,4	74,3	74,7	74,9
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (1,7 М Na_2CO_3)	0,0	68,7	74,0	77,5	80,1	80,1	79,3	79,3	81,5
$t=50^\circ\text{C}$									
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (0,5 М Na_2CO_3)	0,0	56,8	67,8	75,0	76,1	76,2	75,9	76,1	76,4
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (0,9 М Na_2CO_3)	0,0	62,1	75,4	79,2	82,2	84,5	83,7	84,8	85,2
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (1,7 М Na_2CO_3)	0,0	71,6	79,5	84,1	86,4	87,2	89,0	89,4	90,2
$t=75^\circ\text{C}$									
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (0,5 М Na_2CO_3)	0,0	73,6	80,4	82,0	83,0	81,5	81,9	81,9	82,9
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (0,9 М Na_2CO_3)	0,0	76,9	86,1	87,5	87,4	88,8	88,9	88,9	88,5
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (1,7 М Na_2CO_3)	0,0	76,6	85,4	90,9	91,0	94,2	94,0	95,6	95,6
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (2,1 М Na_2CO_3)	0,0	84,9	89,2	92,2	93,9	94,3	96,3	96,6	96,3

Условия выщелачивания: Т:Ж=1:5, скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.

Таблица 4. Кинетика выщелачивания Мо из обожженного измельченного отработанного катализатора 2,1 М раствором Na_2CO_3 при различных Т:Ж.

$\tau_{\text{к}}$, мин	0	3	5	10	15	20	30	45	60
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (Т:Ж=1:10)	0,0	30,6	54,6	59,9	62,7	68,3	70,5	79,6	89,5
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (Т:Ж=1:7)	0,0	71,5	77,1	86,3	88,8	88,8	90,0	96,2	97,4
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (Т:Ж=1:5)	0,0	84,9	89,2	92,2	93,9	94,3	96,3	96,6	96,3
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (Т:Ж=1:2,5)	0,0	91,3	92,8	93,5	94,8	93,1	94,7	94,7	94,9
$\alpha_{\text{Мо}}$, % (Т:Ж=1:2)	0,0	48,1	88,1	88,6	88,6	88,3	91,1	91,3	92,2

Условия выщелачивания: $t=75^\circ\text{C}$, скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.

При ультразвуковой интенсификации (УЗ) процесса, величина $\alpha_{\text{Мо}}$ при прочих равных условиях была на 10 % выше при этом время достижения равновесия в системе составляло 5-10 мин., таблица 5.

Таблица 5. Выщелачивание Мо из обожженного измельченного отработанного катализатора 0,9 М раствором Na_2CO_3 при обработке пульпы УЗ.

№ п.п.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\tau_{\text{к}}$, мин	0	2,5	5	10	15	20	30	45	60
$\alpha_{\text{Мо}}$, %	0,0	75,0	79,9	84,4	86,9	86,9	86,9	87,1	87,1

Условия выщелачивания: Т:Ж=1:5, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, скорость перемешивания пульпы – 1000 об/мин.

Характеристики УЗ: мощность – 3 кВт, частота – 22 кГц, интенсивность – более 10 Вт/см².

На основании полученных результатов по выщелачиванию Мо из отработанного катализатора водными растворами Na_2CO_3 , можно сделать следующие основные выводы: 1) При обжиге катализатора время выщелачивания сокращается с нескольких десятков часов до 60-90 мин. Измельчение обожженного катализатора, приводит к сокращению времени выщелачивания с 60-90 мин. до 15-30 мин. Ультразвуковая обработка, позволяет сократить время процесса до 5-10 мин. При этом $\alpha_{\text{Мо}}$ за 2 ступени составляет более 99,9%. 2) К повышению $\alpha_{\text{Мо}}$ приводит повышение температуры и концентрации Na_2CO_3 в выщелачивающем растворе. 3) Совместно с Мо в карбонатный раствор переходит Al. В области

концентрации 0,1-2,0 М Na_2CO_3 , Со не выщелачивается в карбонатный раствор. 4) Карбонатные растворы выщелачивания, содержащие 10-65 гМо/л, 2,5-6,0 гAl/л и 5-10 г Na_2CO_3 /л, могут быть переработаны экстракционным методом с использованием в качестве экстрагента солей четвертичных аммониевых оснований. 5) Оптимальными условиями выщелачивания Мо из обожженного измельченного отработанного катализатора, при которых достигается 99,9% извлечения металла в раствор являются: 2 ступени выщелачивания 2 М раствором Na_2CO_3 при Т:Ж =1:2,5 и $t=75-80^\circ\text{C}$. Продолжительность каждой ступени составляет от 15 до 30 мин. Для сокращения времени ступени до 5-10 мин., необходимо проводить УЗ обработку.

Список литературы

1. Перехода С.П. Исследование и разработка технологии комплексной переработки отработанных катализаторов гидроочистки. Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н. Москва, 2005.
2. Гостеева Н.В. Разработка технологии извлечения молибдена из отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов методами возгонки и выщелачивания. Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н. Москва, 2008.
3. Коган В.М. Радиоизотопное исследование сульфидных катализаторов гидроочистки и механизма реакции гидрогенолиза тиофена. - М., 1989.

УДК 542.61:546.766

Соколова И.М., Хидирова С.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛИАНИОНОВ ВАНАДИЯ(V) И ХРОМА(VI) ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ И КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЯМИ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

Соколова Ирина Михайловна, студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: irina.sokolova95@yandex.ru;

Хидирова София Владимировна, студент 6 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Бояринцев Александр Валентинович, к.х.н, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Степанов Сергей Илларионович, д.х.н, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Изучено экстракционное разделение ванадия(V) и хрома(VI) из смешанных карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония в толуоле. Установлены закономерности экстракции ванадия(V) из водных растворов карбонатом и сульфатом метилтриоктиламмония в широком диапазоне pH. Изучена экстракция хрома(VI) из карбонатных растворов в присутствии газообразного углекислого газа.

Ключевые слова: ванадий, хром, карбонат метилтриоктиламмония, жидкостная экстракция.

EXTRACTION SEPARATION OF POLYANIONS OF VANADIUM(V) AND CHROMIUM(VI) FROM SULFATE AND CARBONATE SOLUTIONS BY SALTS OF METHYLTRIOCTYLAMMONIUM

Sokolova I.M., Hidirova S.V., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

Extraction separation of vanadium(V) and chromium(VI) from carbonate solutions of carbonate of methyltrioctylammonium in toluene was studied. The regularities of the extraction of vanadium(V) from aqueous solutions of carbonate and sulphate of methyltrioctylammonium in a wide pH range was investigated. The extraction of chromium(VI) from carbonate solutions in the presence of gaseous carbon dioxide was studied.

Keywords: vanadium, chromium, carbonate methyltrioctylammonium, liquid-liquid extraction.

Одним из вариантов решения задачи по переработке карбонатных растворов Cr(VI) и V(V) является их экстракция по полимеризационному механизму, особенностью которого является полимеризация оксоанионов в органической фазе под действием протона минеральной кислоты, например, угольной [1]. Полимеризация оксоанионов позволяет в значительной степени повысить коэффициенты распределения полимерных соединений, что приводит к вытеснению соэкстрагированных примесей и очистке целевого продукта. В то же время облегчаются процессы рекстракции, т.к. последняя протекает по реакции деполимеризации в присутствии щелочных реагентов, например, NaOH. Полимеризационный механизм экстракции позволяет использовать в качестве экстрагента Cr(VI) и V(V) хромат и ванадат МТОА. Следует отметить, что время установления равновесия в экстракционной системе в случае протекания процесса по анионообменному механизму

составляет 2-5 мин., а в случае протекания полимеризации в органической фазе - 30-60 мин. [2].

В качестве исходного экстрагента в работе использовали метилсульфат метилтриоктиламмония: $[(C_8H_{17})_3CH_3N]^+CH_3SO_4^-$ (содержание основного компонента <98%), который синтезировали по оригинальной методике, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Для перевода экстрагента в необходимую анионную форму использовали методику, описанную в работе [3]. В качестве растворителя использовали толуол марки «чда».

Экстракцию в двухфазной системе жидкость-жидкость проводили в делительных воронках при интенсивном перемешивании. Экстракцию в трёхфазной системе жидкость-жидкость-газ, проводили при барботаже CO₂ через водно-органическую эмульсию при температуре 20±2°C и интенсивном перемешивании водной и органической фаз. Для повышения концентрации CO₂ экстракцию проводили в стальном автоклаве при избыточном давлении от 1,25 до 10 атм. Время расслаивания фаз составляло 15 мин.

Содержание Cr(VI) в растворах определяли фотоколориметрическим методом по собственному поглощению при 350 нм, $C_i=31,536 \cdot D_{i350}-3,0322$, $R=0,9996$ и с дифенилкарбазидом при 546 нм, $C_i=0,0008 \cdot D_i$, $R=0,9970$ [4]. Содержание V(V) в индивидуальных растворах определяли титриметрическим методом с N-фенилантраниловой кислотой, в смешанных растворах фотоколориметрическим методом по собственному поглощению при 270 нм, $C_{V(V)}=0,1426 \cdot D_{270}$, $R=0,999$. Для определения концентрации металлов в органической фазе, проводили ее «мокрое» сжигание.

Для определения времени, необходимого для установления равновесия при экстракции Cr(VI) и V(V) 0,1 М карбонатом МТОА в толуоле из

Таблица 1. Кинетика экстракции Cr(VI) и V(V) из смешанного карбонатного раствора.

τ_k , мин	0	1	2	5	10	15	30	45	60
$C_{Cr(VI)}$ в.ф., г/л	6,5	5,5	5,3	5,5	5,3	5,4	5,3	5,4	5,3
$C_{Cr(VI)}$ о.ф., г/л	0,3	1,3	1,5	1,3	1,5	1,4	1,5	1,4	1,5
$C_{V(V)}$ в.ф., г/л	5,4	3,0	2,2	3,1	3,3	3,4	3,2	3,1	3,2
$C_{V(V)}$ о.ф., г/л	9,8	12,2	13,0	12,1	11,9	11,8	12,0	12,1	12,0

Исходный раствор: $C_{V(V)}=15,2$ г/л, $C_{Cr(VI)}=6,8$ г/л, $C(Na_2CO_3)=30$ г/л. Экстрагент: 0,1 М раствор карбоната МТОА в толуоле. Условия экстракции: $O:B=1:1$, $t=20 \pm 2^\circ C$.

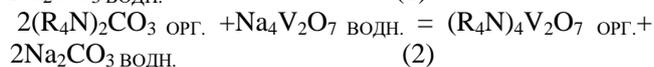
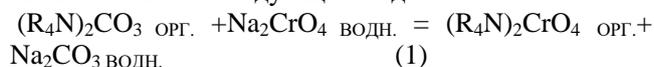
Таблица 2. Значение величин коэффициентов распределения и разделения Cr(VI) и V(V) в зависимости от концентрации Na_2CO_3 в исходном смешанном растворе.

№	$C(Na_2CO_3)$, г/л	pH _{исх.}	$C_{V(V)}$ в.р., г/л	$C_{Cr(VI)}$ в.р., г/л	$C_{V(V)}$ о.р., г/л	$C_{Cr(VI)}$ о.р., г/л	$D_{V(V)}$	$D_{Cr(VI)}$	$\beta_{V(V)/Cr(VI)}$
1	4,3	9,2	0,53	2,96	14,8	3,5	27,7	1,17	23,8
2	9,2	9,5	0,67	3,14	14,2	2,3	21,3	0,73	29,1
3	18,5	9,8	0,75	3,32	13,8	1,6	18,3	0,47	39,3
4	25,1	9,9	0,78	3,13	13,6	1,2	17,4	0,39	44,4
5	51,4	10,1	0,83	3,28	13,3	1,1	16,0	0,33	48,7
6	101,8	10,5	0,84	3,43	13,3	1,1	15,8	0,33	48,2

Исходный раствор: $C_{V(V)}=15,2$ г/л, $C_{Cr(VI)}=6,8$ г/л. Экстрагент: 0,5 М раствор карбоната МТОА в толуоле. Условия экстракции: $O:B=1:1$, $t=20 \pm 2^\circ C$, $\tau_k=15$ мин.

Расчетные величины коэффициента разделения Cr(VI) и V(V), таблица 2, позволяют говорить о возможности эффективного разделения этих металлов в карбонатных системах в области pH=9,2-10,5. Величина коэффициента разделения Cr(VI) и V(V) возрастает с 23,8 до 48,2 с увеличением концентрации Na_2CO_3 в исходном смешанном растворе с 4,3 г/л до 101,8 г/л. Кроме того было установлено, что с увеличением концентрации Cr(VI) в растворе с 0,91 г/л до 58,4 г/л, при постоянной концентрации Na_2CO_3 равной 5 г/л, $D_{V(V)}$ снижается с 32,3 до 22,3.

В изученной области pH карбонатных растворов, Cr(VI) и V(V) переходят в органическую фазу в виде анионов CrO_4^{2-} и $V_2O_7^{4-}$ соответственно. Уравнения экстракции этих металлов карбонатом МТОА могут быть записаны в следующем виде:



В зависимости от величины pH, V(V) может находиться в растворе в виде катиона VO^{2+} , нейтральных соединений $VO(OH)_3$, анионов:

смешанного карбонатного раствора, были получены кинетические данные, таблица 1, из которых установлено, что за 5 мин. в исследуемой системе устанавливается равновесие. Во всех экспериментах по экстракции Cr(VI) и V(V) из карбонатных растворов карбонатом МТОА, время контакта фаз было принято равным 15 мин.

При изучении экстракции Cr(VI) и V(V) как из индивидуальных, так и из смешанных карбонатных растворов, было установлено, что величины $D_{Cr(VI)}$ и $D_{V(V)}$ снижаются с ростом концентрации Na_2CO_3 . В то же время величины $D_{V(V)}$ выше, чем $D_{Cr(VI)}$, таблица 2. Таким образом увеличение концентрации Na_2CO_3 в большей степени подавляет экстракцию Cr(VI) и в меньшей степени V(V).

декаванадатов ($V_{10}O_{26}(OH)^{24-}$, $V_{10}O_{27}(OH)^{5-}$ и $V_{10}O_{28}^{6-}$), монованадатов – $VO_2(OH)^{2-}$, $VO_3(OH)^{2-}$ и VO_4^{3-} и поливанадатов – $V_2O_6(OH)^{3-}$, $V_2O_7^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$ и $V_4O_{12}^{4-}$. Метаванадат- и декаванадат-ионы существуют при концентрациях ванадия, превышающих 0,1 М [5]. При значении pH<2,0 ванадий существует в основном в виде катионов VO_2^+ и декаванадата $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$. В растворах кислот V(V) образует аквакомплекс $[VO_2(H_2O)^4]^+$. При снижении доли полимерных форм ванадия в растворе, происходит снижение его коэффициента распределения.

Известно, что преобладающими формами Cr(VI) в зависимости от pH раствора, являются $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$. В области pH=1-6, существуют анионные формы: $HCrO_4^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$, а в области pH>8 – CrO_4^{2-} [6].

Для исследования экстракции Cr(VI) и V(V) из сернокислых растворов сульфатом и карбонатом МТОА в толуоле готовили серию смешанных растворов с различными величинами pH. Корректировку pH раствора проводили 1,0 М раствором H_2SO_4 .

При экстракции 0,2 М раствором сульфата (насыщен H_2SO_4) в толуоле было установлено, что зависимость $D_{V(V)}$ от pH, таблица 3, имеет экстремальный характер с максимумом $D_{V(V)}$, равным 0,48, для раствора с pH=1,98. Аналогичные результаты наблюдали и для системы с 0,2 М карбонатом МТОА в толуоле, для которой величины $D_{V(V)}$ несколько выше, таблица 3.

Таблица 3. Величины $D_{V(V)}$ при экстракции 0,2 М сульфатом и карбонатом МТОА в толуоле из индивидуальных водных растворов с различным pH.

0,2 М сульфат МТОА в толуоле (насыщен H_2SO_4)										
pH _{ИСХ.}	0,40	1,03	1,36	2,05	2,87	3,98	5,08	5,95	7,03	8,11
pH _{РАВН.}	0,43	1,00	1,33	1,98	2,57	3,84	4,88	5,93	6,83	7,81
$C_{V(V)В.Р.}$, г/л	0,69	0,64	0,64	0,59	0,60	0,71	0,66	0,83	0,84	0,84
$C_{V(V)О.Р.}$, г/л	0,15	0,23	0,23	0,28	0,27	0,16	0,18	0,04	0,03	0,03
$D_{V(V)}$	0,22	0,36	0,36	0,48	0,45	0,23	0,27	0,05	0,04	0,03
0,2 М сульфат МТОА в толуоле										
pH _{ИСХ.}	0,50	0,90	1,99	2,94	3,91	5,07	6,05	7,02	7,97	9,00
pH _{РАВН.}	0,33	0,61	1,59	3,86	3,20	5,60	6,04	7,48	7,76	8,62
$C_{V(V)В.Р.}$, г/л	0,69	0,64	0,64	0,59	0,60	0,71	0,66	0,83	0,84	0,84
$C_{V(V)О.Р.}$, г/л	0,15	0,23	0,23	0,28	0,27	0,16	0,18	0,04	0,03	0,03
$D_{V(V)}$	0,22	0,36	0,36	0,48	0,45	0,23	0,27	0,05	0,04	0,03

Исходный раствор: $C_{V(V)}=0,85$ г/л. Экстрагент: 0,2 М раствор сульфата МТОА в толуоле (насыщен H_2SO_4). Условия экстракции: О:В=1:1, $t=20\pm 2^\circ C$, $\tau_k=15$ мин.

Таблица 4. Значение величин коэффициентов распределения и разделения Cr(VI) и V(V) в зависимости от pH при экстракции из смешанных растворов 0,2 М карбонат МТОА в толуоле.

№	pH _{ИСХ.}	$C_{Cr(VI)В.Р.}$, г/л	$C_{V(V)В.Р.}$, г/л	$C_{Cr(VI)О.Р.}$, г/л	$C_{V(V)О.Р.}$, г/л	$D_{Cr(VI)}$	$D_{V(V)}$	$\beta_{V(V)/Cr(VI)}$
1	0,40	0,38	1,00	0,05	0,17	0,14	0,17	1,22
2	1,03	0,39	1,31	0,02	0,14	0,05	0,10	1,99
3	1,36	0,41	1,28	0,06	0,42	0,14	0,33	2,32
4	2,05	0,36	1,46	0,03	0,31	0,08	0,21	2,56
5	2,87	0,41	1,58	0,02	0,22	0,06	0,14	2,54
6	3,98	0,35	1,62	0,03	0,07	0,08	0,04	0,51
7	5,08	0,37	1,46	0,09	0,01	0,23	0,01	0,04
8	5,95	0,45	1,46	0,01	0,03	0,02	0,02	0,89
9	7,03	0,45	1,23	0,00	0,01	0,01	0,00	0,43
10	8,11	0,42	1,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59

Исходный раствор: $C_{V(V)}=1,8$ г/л, $C_{Cr(VI)}=0,5$ г/л. Экстрагент: 0,2 М карбонат МТОА в толуоле. Условия экстракции: О:В=1:5, $t=20\pm 2^\circ C$, $\tau_k=15$ мин.

Таким образом, в области pH=0,5-8, экстракционная система на основе толуольных растворов сульфата и карбоната МТОА, характеризуется низкими показателями разделения и не позволяет достаточно эффективно разделять Cr(VI) и V(V). В то же время для карбонатных растворов в области pH=9,2-10,5 наблюдаются высокие значения коэффициентов разделения Cr(VI) и V(V).

Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарёв А.М. Процессы полимеризации при экстракции редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований / В сб. Матер. конференции «50 лет Российской экстракции»: Тез.докл.-Санкт-Петербург, 2002. – С.149-154.

2. Рсымбетова А.У. Экстракция хрома(VI) солями четвертичных аммониевых оснований в

При экстракции Cr(VI) и V(V) из смешанных растворов, было установлено, что для обоих металлов наблюдаются максимальные коэффициенты распределения в области pH=1-3, таблица 4. Рассчитанная величина коэффициента разделения Cr(VI) и V(V) не превысила 2,6 (в случае экстракции из раствора с pH=2).

технологии неорганических соединений хрома, очистке сточных и подземных вод: диссертация кандидата химических наук: 11.00.11 / Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева. – М., 1987. – С.197.

3. Гиганов В. Г. Экстракционное извлечение и разделение вольфрама(VI) и молибдена(VI) солями метилтриалкиламмония из карбонатных растворов. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук, - М., РХТУ, 1995, - С.179.

4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов, М.: Изд-во Наука, 1971. - 501 с.

5. Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: Уро РАН, 2005.

6. Rao V.M., Sastri M.N. Solvent extraction of chromium: a review // Talanta. -1980. Vol. 27. №10. P. 771-777.

УДК 66.081: 546.633

Пьяе Пьо Аунг, Вацура Ф.Я., Тарганов И.Е., Трошкина И.Д.

ДИНАМИКА СОРБЦИИ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ**Пьяе Пьо Аунг**, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;**Вацура Федор Ярославович**, инженер кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;**Тарганов Игорь Евгеньевич**, студент 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;**Трошкина Ирина Дмитриевна**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: tid@rctu.ru;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Получен импрегнат, содержащий ди-2-этилгексилфосфорную кислоту на носителе – сверхсшитом полистироле (MN-202). При разных скоростях пропускания раствора (0,64 и 1,0 мл/мин) изучены динамические характеристики сорбции скандия этим импрегнатом.***Ключевые слова:** сорбция, скандий, импрегнат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота, сверхсшитый полистирол, выходные кривые.**DYNAMICS OF SCANDIUM SORPTION AT THE IMPREGNATE CONTAINING DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHORIC ACID**

Pyaе Phyo Aung, Vatsura F.Y., Targanov I.E., Troshkina I.D.

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

*Impregnate containing di-2-ethylhexyl phosphoric acid in hypercrosslinked polystyrene (MN-202) was prepared. At different flow rates of the solution (0.64 and 1.0 ml/min), the dynamic characteristics of scandium sorption by this impregnate were studied.***Key words:** sorption, scandium, impregnate, hypercrosslinked polystyrene, di-2-ethylhexyl phosphoric acid, output curves.

Для извлечения скандия, одного из самых рассеянных элементов периодической системы, используемого для получения легких сплавов, применяют гидрометаллургические методы [1].

Учитывая относительно низкие концентрации скандия в промышленных растворах, для его выделения часто используют сорбцию. Среди сорбентов материалы с подвижной фазой экстрагентов, которые сочетают свойства экстрагентов и сорбентов – импрегнаты и твэкссы [2] отличает высокая скорость насыщения элементом.

Для оценки характеристик материалов, используемых в промышленной практике, необходимы данные, полученные в динамических условиях проведения сорбции.

Изготовление импрегнатов осуществляют методом пропитывания твердого носителя экстрагентом.

Цель работы – исследование динамических характеристик сорбции скандия из сернокислородных растворов импрегнатом, содержащим ди-2-этилгексилфосфорную кислоту.

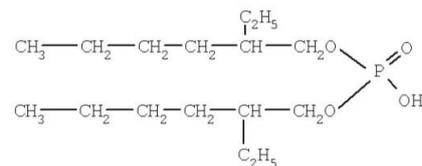
Образец импрегната с условным названием И-Д2ЭГФК получен в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН.

Для его изготовления навеску сверхсшитого полистирола (MN-202) пропитывали экстрагентом, растворенном в органическом растворителе. После контактирования полимера с раствором экстрагента сорбент промывали небольшим количеством воды, переносили на фильтр, отжимали и сушили до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Полученные образцы взвешивали и по разнице массы импрегната и навески исходного

носителя MN-202 определяли содержание экстрагента в импрегнате [3].

Характеристики используемой для импрегнирования ди-2-этилгексилфосфорной кислоты следующие: молекулярная масса – 322,43, эмпирическая формула – $C_{16}H_{35}PO_4$, плотность при 20 °С – 0,95–0,99 г/см³ (ТУ 2435-028-82006400-2008).

Структурная формула действующего вещества имеет вид:



Фотография образца импрегната И-Д2ЭГФК представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Фотография импрегната И-Д2ЭГФК

Основные физико-химические характеристики исследуемого импрегната И-Д2ЭГФК приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики импрегнатов на основе сверхсшитого полистирола

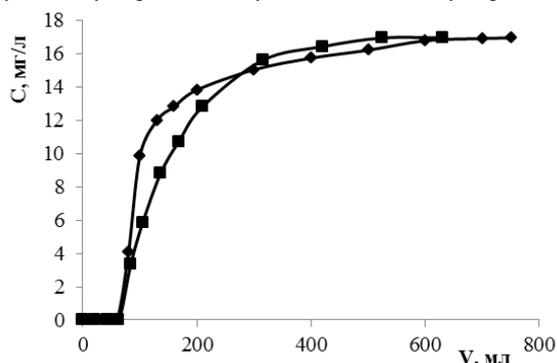
Импрегнат	Содержание экстрагента в импрегнате		Размер гранул импрегната, мм
	г/г	ммоль/г	
И-Д2ЭГФК	0,233	0,724	0,3–0,9

Сорбцию скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК проводили в динамических условиях при разных скоростях пропускания раствора в колонке диаметром 8,0 мм и высотой слоя импрегната 64 мм. Раствор имел следующий состав: концентрация скандия – 20 мг/л, сульфат-иона – 30 г/л, хлорид-иона – 1 г/л, pH 3.

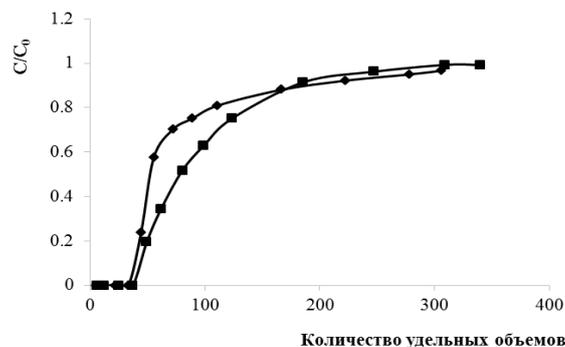
Отбор проб раствора производили с использованием универсального коллектора фракций марки Eldex R (U–200) (США).

Раствор анализировали на содержание скандия фотометрическим методом [4]. Измерения проводили на фотоэлектроколориметре КФК-3-01.

Выходные кривые сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК в координатах “концентрация скандия C – объем пропущенного раствора V ” при различной скорости пропускания представлены на рисунке 2.

**Рис. 2. Выходные кривые сорбции скандия из модельного раствора импрегнатом И-Д2ЭГФК при скоростях пропускания раствора: ♦ – 0,64 мл/мин, ■ – 1 мл/мин**

Выходные кривые сорбции скандия из модельного раствора импрегнатом на основе сверхсшитого полистирола в координатах “ C/C_0 – количество удельных объемов”, где C_0 – концентрация скандия в исходном растворе, при различной скорости пропускания представлены на рисунке 3.

**Рис. 3. Выходные кривые сорбции скандия из модельного раствора импрегнатом на основе сверхсшитого полистирола при скорости пропускания: ♦ – 0,64 мл/мин, ■ – 1 мл/мин**

В таблице 2 приведены расчетные данные по динамическим характеристикам сорбции импрегнатом И-Д2ЭГФК при различных скоростях пропускания раствора.

Таблица 2. Сорбционные динамические характеристики И-Д2ЭГФК при различных скоростях пропускания раствора. Условия: температура – комнатная (22–25 °С)

Скорость пропускания раствора, мл/мин	Емкость импрегната до проскока, мг/г	ПДОЕ		Количество удельных объемов раствора до полного насыщения импрегната
		мг/г	мг/с м ³	
0,64	1,42	14,2	5,7	339
1	1,55	10,3	4,2	296

По данным интегральных динамических кривых сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК рассчитаны значения его полной динамической обменной емкости в выбранных условиях, увеличивающиеся при уменьшении скорости пропускания. Число удельных объемов раствора, пропущенных до установления равновесия, составляет 339 и 296 при скорости 0,64 и 1,0 мл/мин, соответственно.

Полученные данные по динамике сорбции скандия из растворов, моделирующих серноокислые растворы подземного выщелачивания нетрадиционного полиметалльного сырья, могут свидетельствовать о возможности извлечения скандия из его разбавленных растворов выбранного состава.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории стереохимии сорбционных процессов Института элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН зав. лаборатории Даванкову В.А., в.н.с. Цюрупа М.П., с.н.с. Давидовичу Ю.А. за помощь в получении образцов импрегната.

Список литературы

1. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.
2. Korovin V., Pogorelov Yu. Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier // Scandium: Compounds, Productions and Applications / Nova Science Publishers Inc., New-York. 2011. P. 77-100.
3. Пьяе Пью Аунг, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, № 8. С. 28-30.
4. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. – М.: Металлургия, 1988. – 240 с.

УДК 66.081: 546.633

Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Трошкина И.Д.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Вей Мое Аунг, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Марченко Марина Валерьевна, студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Трошкина Ирина Дмитриевна, д.т.н., профессор кафедры 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, дом 9

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика адсорбции скандия из серноокисло-хлоридных растворов активированными углями ВСК, ДАС и ПФТ (Россия). Определены значения констант скорости и выбрана лимитирующая стадия процесса адсорбции скандия.

Ключевые слова: скандий, адсорбция, активированный уголь, кинетика, константа скорости.

KINETICS OF SCANDIUM ADSORPTION FROM SULFURIC-CHLORIDE SOLUTIONS BY ACTIVATED CARBONS OF DIFFERENT ORIGIN

Wai Moe Aung, Marchenko M.V., Troshkina I.D.

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

The kinetics of scandium adsorption from sulfuric-chloride solutions with activated coals VSC, DAS and PFT (Russia) was studied by the method of a limited solution volume. The values of the rate constants are determined and the limiting stage of scandium adsorption is chosen.

Keywords: scandium, adsorption, activated carbon, kinetics, rate constant

Скандий – рассеянный элемент, не образующий собственных месторождений, его извлечение связано с разработкой наукоемких технологий комплексной переработки минерального сырья. Скандий и его соединения используют в производстве новых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками (топливных элементов, люминофоров, лазеров, и др.) [1]. Широкое его применение сдерживается высокой ценой из-за малых объемов его производства, низкого содержания в сырье, а также сложности технологических схем извлечения.

Для выделения скандия, который существует в растворах как в виде положительно, так и отрицательно заряженных ионов, может быть использован сорбционный метод с применением катионитов и анионитов различного типа [2].

Эффективными для извлечения скандия оказались ТВЭКсы – сорбционные материалы с химически не связанным экстрагентом, полученные в процессе синтеза стиролдивинилбензолной матрицы в присутствии последнего [3].

Совершенствование гидрометаллургических процессов выделения скандия может идти и по направлению использования более дешевых материалов – например, активированных углей.

Цель работы – получение кинетических характеристик адсорбции скандия российскими

активированными углями последнего поколения при его извлечении из серноокисло-хлоридных растворов.

Активированные угли, используемые в работе, изготовлены в ОАО «ЭНПО «Неорганика» (Россия) из различного природного и синтетического минерального и органического сырья: кокосового ореха, каменного угля – антрацита, отходов реактопластов (табл. 1).

Для определения содержания скандия в активированных углях проводили эксперименты по сорбции его в статических условиях из серноокисло-хлоридных растворов ($[\text{SO}_4^{2-}]$, 10 г/л; $[\text{Cl}^-]$, 1 г/л) с концентрацией по скандию 20 мг/л и кислотностью, соответствующей pH 2.

Состав растворов моделировал состав продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльного сырья [5]. Соотношение фаз уголь: раствор при сорбции скандия составляло 1:500 (г : мл).

После контакта фаз осуществляли их разделение и анализировали водную фазу на скандий с помощью фотометрического метода [6]. По разнице концентраций скандия в исходном и конечном растворе с учетом соотношения фаз рассчитывали содержание (сорбционную емкость) скандия в угле.

Константы скорости сорбции скандия, рассчитанные с использованием различных кинетических моделей [7,8] (рис. 1-3), приведены в табл. 2.

Таблица 1. Характеристики активированных углей различного происхождения

Сырье и показатели	Марка АУ		
	ВСК-300	ПФТ	ДАС
Исходное сырье	Скорлупа кокосового ореха	Отходы реактопластов	Антрацит
Насыпная плотность, г/дм ³	387	290	872
Прочность, % (ГОСТ 16188-70)	87,6	84,5	83,3
Содержание золы, %	3,3	12,1	7,1
Объем пор, см ³ /г			
– суммарный	0,98	1,28	0,23
– макропор	0,05	0,35	0,03
– мезопор	0,10	0,26	0,07
– микропор	0,83	0,67	0,13
Размер микропор, нм	1,51	1,70	1,55
Адсорбционная способность, мг/г			
– по йоду	1150	1100	600
– по метиленовому голубому	327	245	58

Таблица 2. Константы скорости адсорбции скандия на угли ПФТ, ДАС и ВСК

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича	
k ₁ ,	R ²	k ₂ ,	R ²	β,	R ²
1/мин		г·(ммоль·мин) ⁻¹		г·ммоль ⁻¹	
ПФТ					
0,002	0,958	3,47	0,999	47,61	0,881
ДАС					
0,003	0,793	0,511	0,793	120	0,753
ВСК					
0,027	0,429	1,204	0,999	33,67	0,885

Интегральные кинетические кривые сорбции скандия активированными углями ПФТ, ДАС и ВСК из сернокислого-хлоридных растворов имеют характерную выпуклую форму (рис. 1).

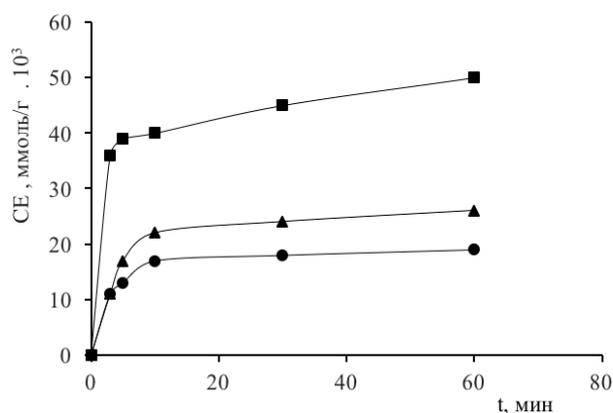


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции скандия активированными углями:
● – ВСК, ■ – ДАС, ▲ – ПФТ

Зависимости обработанных по модели псевдо-первого порядка кинетических данных в линеаризованных координатах представлены на рис. 2.

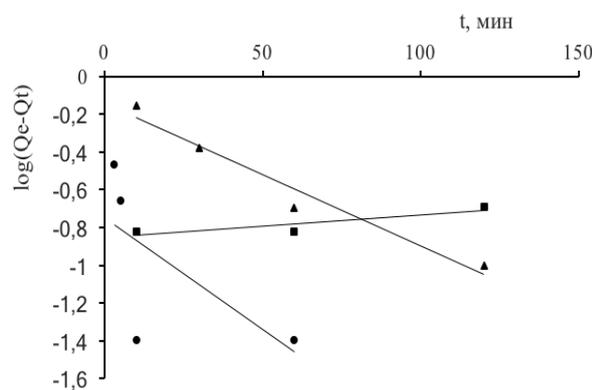


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции скандия активированными углями (к обработке по уравнению модели псевдо-первого порядка): ● – ВСК, ■ – ДАС, ▲ – ПФТ

Зависимости обработанных по модели псевдо-первого порядка кинетических данных в линеаризованных координатах отражены на рис. 3.

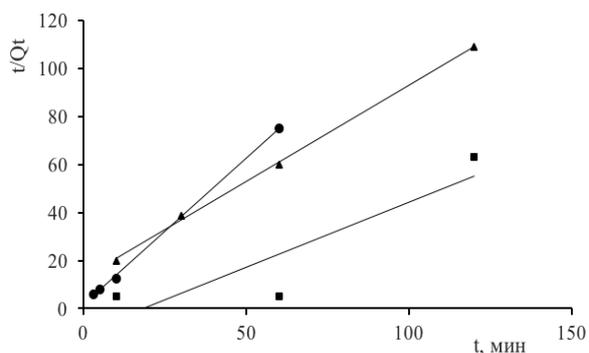


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции скандия активированными углями (к обработке по уравнению модели псевдо-второго порядка): ● – ВСК, ■ – ДАС, ▲ – ПФТ

Таким образом, полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что кинетические данные по адсорбции скандия активированными углями ВСК и ПФТ лучше описываются с использованием модели псевдо-второго порядка.

Авторы выражают благодарность д.т.н., профессору Мухину Виктору Михайловичу за предоставленные образцы активированных углей.

Список литературы

1. Обзор рынка скандия в России и мире. М.: ООО «ИГ «Инфомайн», ноябрь 2017. 98 с.
2. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.
3. Korovin V., Pogorelov Yu. Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier, Scandium: Compounds, Productions and Applications, Nova Science Publishers Inc., New-York, 2011, pp. 77-100.
4. Мухин В.М., Зубова И.Д., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Гостев В.С. Новые технологии получения активных углей из реактопластов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Вып.2. С. 191-195.
5. Подземное выщелачивание полиэлементных руд /Лаверов Н.П., Абдульманов И.Г., Бровин К.Г. и др.; Под ред. Лаверова Н.П.–М.: Издательство Академии горных наук, 1998.– 446 с.
6. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М., Металлургия, 1988, 240 с.
7. Lagergren S. // Kung Sven Vetem Hand. 1898. Vol. 24:1, pp. 39-45.
8. Ho Y.S. // J. of Hazardous Materials. 2006. Vol. B136, pp. 681-689.

УДК 546.831.4

Евстигнеева А.Д., Жуков А.В., Чижевская С.В.

СИНТЕЗ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПРЕКУРСОРОВ

Евстигнеева Анастасия Дмитриевна, студентка 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

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

Чижевская Светлана Владимировна, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; e-mail: chizh@rctu.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Изучено влияние концентрации растворов реагентов – оксихлорида циркония и аммиака на характеристики осадков гидроксидов циркония, синтезированных методом распыления нагретых растворов прекурсора в раствор основания (скорость фильтрования, влажность, морфология).

Ключевые слова: гидроксид циркония, оксихлорид циркония, метод распыления.

SYNTHESIS OF ZIRCONIUM HYDROXIDE BY SPRAYING SOLUTIONS OF PRECURSORS

Evstigneeva A.D., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

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

The influence of the concentration of solutions of reagents - zirconium oxychloride and ammonia on the characteristics of zirconium hydroxide precipitates, synthesized by spraying heated of precursor solutions into the base solution (filtering rate, humidity, morphology) has been studied.

Key words: zirconium hydroxide, zirconium oxychloride, spraying method.

Гидроксид циркония используется для получения широкого спектра функциональных и композиционных материалов на основе диоксида циркония. Области применения порошков ZrO_2 в значительной степени определяются их морфологическими, размерными и структурными характеристиками, которые, в свою очередь, зависят от метода получения прекурсора (как правило, гидроксида). Несмотря на недостатки осадков гидроксидов, получающихся при осаждении из водных растворов (гелеобразные, студенистые, плохо фильтрующиеся, склонные к агломерации, с широким распределением частиц по размерам), этот метод остается одним из наиболее распространенных [1]. Следует отметить, что при осаждении из разбавленных растворов образуются крупнокристаллические осадки гидроксидов, однако при этом зачастую происходит срастание кристаллов в агрегаты, отличающиеся большой прочностью, а при осаждении из концентрированных растворов образуются мелкокристаллические или аморфные плохо фильтрующиеся осадки, трудно отмывающиеся от ацидолигандов [2]. Получаемые гидроксиды склонны к комкованию при высушивании, в связи с чем необходимо их измельчение (иногда длительное), что приводит к значительному увеличению энергозатрат и загрязнению конечного продукта. Кроме того, при осаждении гидроксидов из водных растворов солей различия в природе и концентрации реагентов,

условиях осаждения и т.п. обуславливают невоспроизводимость состава гидроксида и получаемых из них оксидов, что определяет многообразие форм перехода ZrO_2 из рентгеноаморфного состояния в кристаллическое и отрицательно сказывается на свойствах конечного продукта.

Получить одновременно высокодисперсные и слабоагрегированные, хорошо фильтрующиеся осадки гидроксидов позволяет метод распыления нагретых концентрированных растворов прекурсоров в раствор основания [3]. Использование полученных гидроксидов обеспечивает повышение плотности, прочности и прозрачности материалов при более низкой температуре, равномерное распределение добавок в многокомпонентных системах [4]. С учетом отсутствия информации о влиянии концентрации реагентов на свойства осадков гидроксидов циркония, получаемых методом распыления нагретых растворов прекурсора в раствор основания в настоящей работе изучено влияние концентрации оксихлорида циркония и аммиака на такие характеристики осадков гидроксидов, как скорость фильтрования, влажность, морфология.

В качестве исходных соединений для синтеза гидроксида циркония использовали оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ОХЦ) «хч» и водный раствор аммиака «осч». Концентрацию циркония

варьировали в интервале 0,5÷3М, концентрацию аммиака – в интервале 0,5÷12М.

Синтез гидроксида циркония осуществляли путем распыления предварительно нагретого до 100°С раствора ОХЦ в раствор аммиака. Полученный гидроксид выдерживали в маточном растворе в течение нескольких минут, после чего фазы разделяли фильтрованием. Осадок трехкратно промывали методом репульсации дистиллированной водой, нагретой до 50-60°С, при соотношении фаз Т:Ж = 1:10 и сушили в вакуумном шкафу DZF-6020 Labtex при 110°С до постоянной массы.

Гранулометрический состав гидроксидов определяли на лазерном дифракционном микроанализаторе Analysette-22 Fritsch. Морфологию изучали на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 (Tescan). Содержание циркония в гидроксидах определяли гравиметрическим методом, ОН-групп – титриметрическим методом в присутствии KF.

Влияние концентрации раствора соли. При распылении в концентрированный раствор аммиака растворов ОХЦ с относительно невысокой концентрацией (0,5-1 моль/л) образуются плохо фильтрующиеся осадки с высокой относительной влажностью (84-85%) (рис. 1). С повышением концентрации раствора ОХЦ до 3 моль/л скорость фильтрования осадков увеличивается (рис. 1, А), а влажность снижается до 59% (рис. 1, Б).

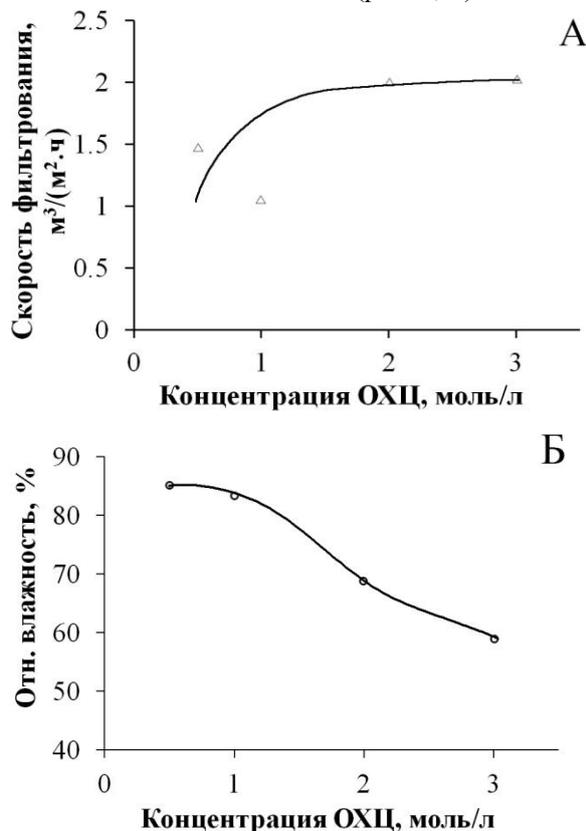


Рис. 1. Влияние концентрации раствора ОХЦ на скорость фильтрования (А) и влажность (Б) осадков синтезированных гидроксидов циркония

По результатам лазерной гранулометрии средний размер агрегатов в составе влажных осадков синтезированных гидроксидов (d_{50}) увеличивается с ростом концентрации циркония в растворе

прекурсора. Так, если величина d_{50} осадков гидроксидов, синтезированных распылением растворов с концентрацией циркония 0,5 и 1 моль/л, после ультразвуковой обработки в течение 1 минуты составляла 11 и 13 мкм, соответственно, то синтезированных распылением растворов с концентрацией 2 и 3 моль/л Zr – 18 и 24 мкм, соответственно. Высушенные осадки не комкуются и представляют собой слабоагрегированные порошки.

Анализ морфологии высушенных гидроксидов показал, что в образцах, в зависимости от концентрации ОХЦ доминируют агрегаты частиц трех типов:

- 1) плотные, сферические (или округлые), с гладкой поверхностью (от 5 до 90 мкм),
- 2) рыхлые, округлой или неправильной формы, с рельефной поверхностью,
- 3) тонкие, угловатые, выпуклой формы, предположительно, обломки агрегатов первого типа.

При этом прослеживается следующая тенденция, связанная с влиянием концентрации прекурсора: основная часть агрегатов в составе осадков гидроксидов, синтезированных распылением растворов с концентрацией 0,5 и 1 моль/л Zr – это агрегаты второго типа (рыхлые, неправильной формы), с увеличением концентрации раствора ОХЦ до 2 моль/л Zr агрегаты становятся более плотными и приближаются по форме к сферическим. В гидроксиде, синтезированном из раствора ОХЦ 3 моль/л, преобладают агрегаты первого типа и их разрушенные фрагменты, но присутствуют также агрегаты второго и третьего типов, что позволяет предположить, что они являются осколками поверхности с «содержимым» или только «содержимым» сферических агрегатов, размер которых превышает 90 мкм.

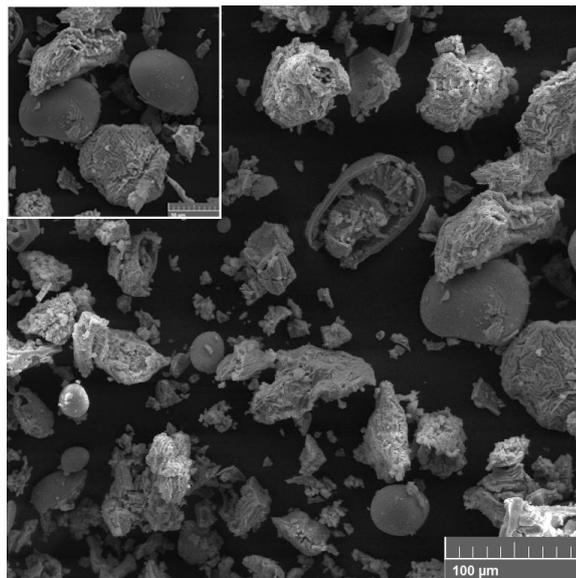


Рис. 2. Микрофотография агрегатов в гидроксиде циркония, синтезированном распылением 3М раствора ОХЦ в концентрированный раствор аммиака

Влияние концентрации раствора основания. При распылении концентрированных растворов

прекурсора (3 моль/л Zr) в растворы аммиака разной концентрации наблюдается существенное (более чем в 2 раза) увеличение скорости фильтрования осадков: с 1 до 2 м³/(м²·ч) с повышением концентрации аммиака с 0,5 до 12 моль/л (рис. 3, А), при этом относительная влажность синтезируемых гидроксидов снижается почти в 1,5 раза: с 80% до 59% (рис. 3, Б).

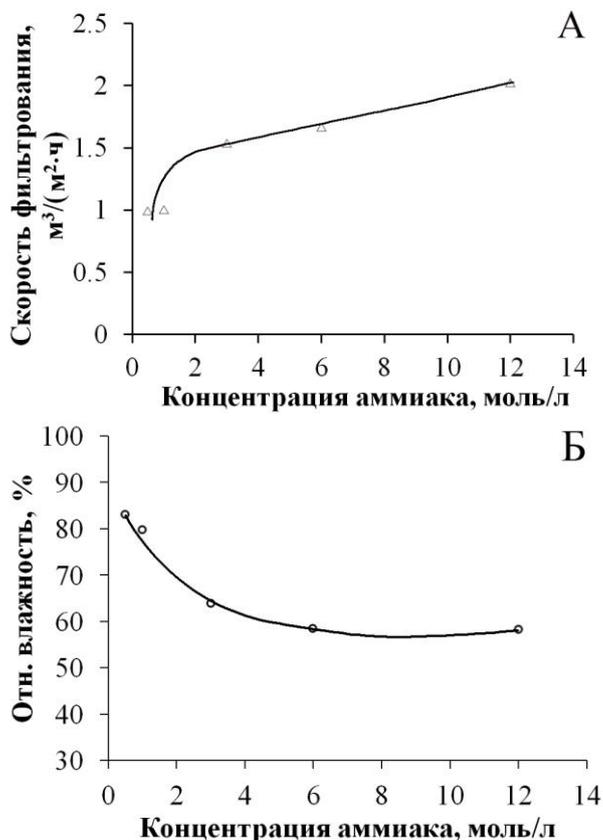


Рис. 3. Влияние концентрации раствора аммиака на скорость фильтрования (А) и влажность (Б) осадков синтезированных гидроксидов циркония

По результатам лазерной гранулометрии средний размер агрегатов в образцах гидроксидов, синтезированных распылением растворов ОХЦ с концентрацией циркония 3 моль/л в аммиак увеличивается с 12 мкм (0,5 моль/л NH₃·H₂O) до 24 мкм (12 моль/л NH₃·H₂O), а по данным электронной микроскопии – в гидроксидов увеличивается количество сфероподобных агрегатов.

Результаты титрования гидроксо-групп в составе гидроксида, синтезированного в системе 3 моль/л Zr – 12 моль/л NH₃·H₂O свидетельствуют о том, что его состав – ZrO_{0,5}(OH)₃ близок к β-форме.

На основании результатов проведенных исследований можно заключить, что для получения методом распыления предварительно нагретых до 100°C растворов ОХЦ в раствор аммиака хорошо фильтруемых осадков гидроксидов с низкой влажностью в виде преимущественно сфероподобных плотных агрегатов необходимо использовать концентрированные (≥ 3 моль/л Zr) растворы прекурсора и аммиака (12 моль/л). Проведение синтеза из менее концентрированных растворов прекурсора (2–3 моль/л Zr) будет способствовать снижению в осадках доли сфероподобных плотных агрегатов и формированию более рыхлых агрегатов с рельефной поверхностью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60051).

Список литературы

1. Кульметьева В. Б., Порозова С. Е., Гнедина Е. С. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 2. – С. 3-9.
2. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры. – 1996. – № 1. – С. 5-14.
3. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч.4. Технологические методы получения высокодисперсных порошков для многокомпонентной оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1986. – № 9. – С. 2-10.
4. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 4. – С. 2-13.

УДК 546.831.4

Исаченков М.В., Жуков А.В., Чижевская С.В.

СИНТЕЗ ДИСКРЕТНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Исаченков Максим Владимирович, студент 5 курса кафедры редких элементов и наноматериалов на их основе;
Жуков Александр Васильевич, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Чижевская Светлана Владимировна, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; e-mail: chizh@rctu.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Установлена возможность синтеза дискретных волокон частично стабилизированного иттрием (3% мол.) диоксида циркония путем модифицирования «неорганического золь-гель метода». Показано влияние мольного отношения Cl/Zr и концентрации реологического модификатора 15% масс. поливинилпирролидона в прекурсор на морфологию волокон.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксихлорид циркония, керамические волокна, полимеризация

SYNTHESIS OF YTTRIA- STABILIZED ZIRCONIA DISCRETE FIBERS

Evstigneeva A.D., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

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

Polycrystalline 3YSZ fibers were obtained by modified «inorganic sol-gel method». The impact of Cl/Zr molar ratio and mass fraction of added polyvinylpyrrolidone on morphology of sintered fibers was also studied in this paper.

Keywords: zirconia, zirconium oxychloride, ceramic fibers, polymerization

Введение

Материалы на основе оксидных керамических волокон (SiO_2 , Al_2O_3) используются в качестве теплоизоляционных материалов в авиакосмической отрасли (теплозащитные экраны спускаемых аппаратов космических кораблей), в качестве основы для нанесения катализаторов, а также в некоторых других областях, например, для футеровки муфельных печей.

Более высокая температура плавления ZrO_2 , чем Al_2O_3 (2715°C против 2044°C), и его меньшая теплопроводность открывают новые возможности по увеличению скорости входа в атмосферу космических аппаратов и роста массы их возвращаемой полезной нагрузки [1]. Анализ научно-технической и патентной литературы за последние 20 лет показал, что основными методами синтеза прекурсора формовочных растворов для получения волокон на основе диоксида циркония являются: 1. пропитка органических волокон (например, коллагеновых) солями циркония и иттрия с последующим их обжигом [2,3]; 2. использование в качестве прекурсоров неорганических солей циркония и иттрия (в качестве стабилизирующей добавки), а также реологических модификаторов (поливиниловый спирт, полиэтиленоксид, поливинилпирролидон); 3. гидролиз и последующая поликонденсация органических соединений циркония, таких как алкоксиды (золь-гель) с последующей вытяжкой гелированных волокон и их обжигом (см., например, [4]). Согласно литературным данным, наиболее

качественные волокна обеспечивает золь-гель технология. В то же время, по мнению некоторых авторов (например, [4]) метод синтеза формовочного раствора из неорганического полимера циркония («неорганический золь-гель метод» по терминологии авторов) может рассматриваться в качестве альтернативы классическому золь-гель методу. Неорганический полимер циркония в [4] получали взаимодействием оксихлорида циркония (ОХЦ) с раствором пероксида водорода (30% масс.) при мольном соотношении реагентов 1:4. После 5 суток выдержки (для удаления хлора, с целью снижения мольного отношения (МО) Cl/Zr с 2:1 до 1:1) раствор для достижения требуемой вязкости концентрировали упариванием под вакуумом.

После вытяжки волокон центрифугированием их обжигали при 1300°C (скорость нагрева – 2°C/мин; длительность изотермической выдержки, $\tau_{\text{ИВ}} = 3$ ч) в атмосфере водяного пара. Авторы [4] утверждают, что им удалось снизить МО Cl/Zr до 1,13:1, полученные волокна были достаточно прочными и имели среднюю длину 10 см и диаметр 5-10 мкм.

Целью настоящей работы являлось установление возможности получения качественных дискретных волокон частично стабилизированного иттрием (3% мол.) диоксида циркония (ЧСДЦ) с помощью модифицирования «неорганического золь-гель метода» путем замены взаимодействия ОХЦ с пероксидом водорода и последующей длительной выдержкой системы на выпаривание формовочного раствора, содержащего реологический модификатор,

в условиях разряжения и постоянного добавления воды.

Методическая часть

Для приготовления формовочных растворов раствор $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ марки «хч» смешивали с раствором $YCl_3 \cdot 6H_2O$ марки «хч» (3% мол. Y_2O_3) и в качестве реологического модификатора добавляли поливинилпирролидон (PVP) [5] (Sigma-Aldrich), концентрацию которого варьировали от 2 до 18% масс., после чего их подвергали выпариванию в условиях разряжения с постоянным добавлением воды.

В качестве раствора сравнения использовали формовочный раствор, не подвергавшийся выпариванию в условиях разряжения. Раствор сравнения упаривали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, поддерживая температуру $70^\circ C$ до достижения необходимой вязкости.

Содержание хлорид-ионов определяли кондуктометрическим титрованием, гидроксо-групп – титриметрическим методом в присутствии KF, циркония – гравиметрическим методом. Волокна вытягивали из формовочного раствора способом, аналогичным использованному в [6]: вручную, путем погружения в него стеклянной палочки. Оценку волокнообразующих свойств растворов с различным содержанием PVP проводили ориентируясь на достижение волокнами предельной длины. После процедуры вытягивания сырые волокна наматывали на кварцевые трубки и подвергали обжигу в муфельной печи Nabertherm L-24/11 при температуре $800^\circ C$ (скорость нагрева $5^\circ C/мин$; $\tau_{ив} = 2$ ч).

Фазовый состав волокон после обжига устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра PHASER D2 (Bruker), морфологию – с помощью электронного микроскопа Vega-3 (TESCAN). Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS PDF-2 и программного обеспечения DIFFRAC.EVA. Диаметр волокон оценивали по микрофотографиям с использованием программы ImageJ 1.6.

Экспериментальная часть

В таблице 1 представлена оценка волокнообразующих свойств растворов с разным содержанием PVP.

Таблица 1. Влияние содержания PVP в формовочном растворе на его волокнообразующие свойства

Содержание PVP (%масс.)	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Волокнообразующие свойства	0	0	1	2	3	4	4	5	5

В основу оценки волокнообразующих свойств системы была положена способность прекурсора к вытяжке на предельную (свыше 5 м) длину: 0 – волокна не тянутся, 1 – тянутся на длину < 1 м, 2 – тянутся на длину < 2 м, 3 – тянутся на длину < 3 м, 4 – тянутся на длину < 3 м, 5 – тянутся на длину > 5 м. Органолептически установлено, что при содержании

PVP в формовочном растворе менее 10% масс. волокна обрываются в процессе вытягивания, а при содержании PVP свыше 16% масс. – становятся хрупкими после обжига. В связи с этим в экспериментах использовали формовочные растворы с содержанием PVP 15% масс.

На рис. 1 приведены результаты изменения химического состава прекурсора волокон ЧСЦ от времени выпаривания в условиях разряжения с постоянным добавлением воды.

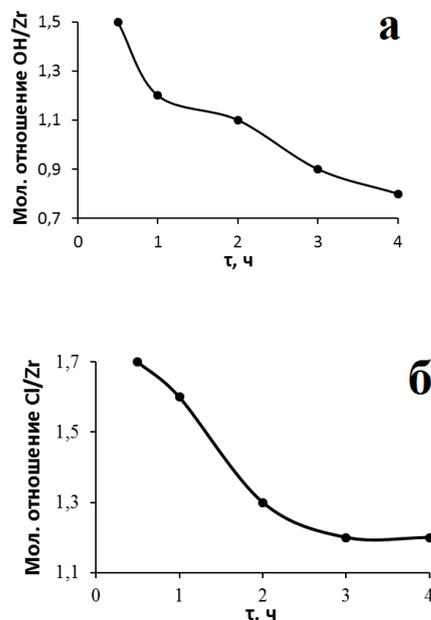


Рис.1 Зависимость содержания гидроксильных групп (а) и хлора (б) в прекурсорах волокон от времени их выпаривания

По данным РФА образцы волокон после обжига (рис. 2) наряду с $t-ZrO_2$ (88%) содержали $m-ZrO_2$ (12%).

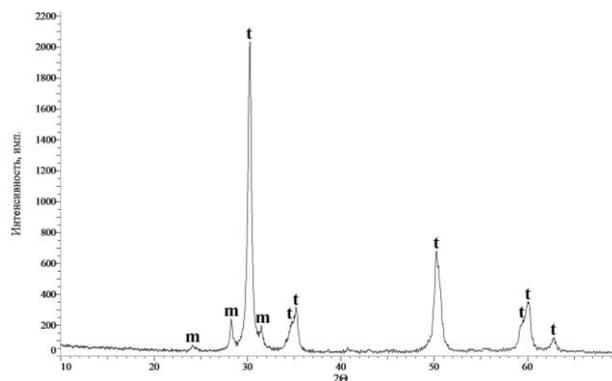


Рис.2 Фазовый состав волокон после обжига

Присутствие в составе волокон значительного содержания моноклинной фазы связано, предположительно, с неполнотой молекулярного смешения ОХЦ и хлорида иттрия в прекурсоре формовочных волокон.

На рис. 3 представлены микрофотографии синтезированных волокон.

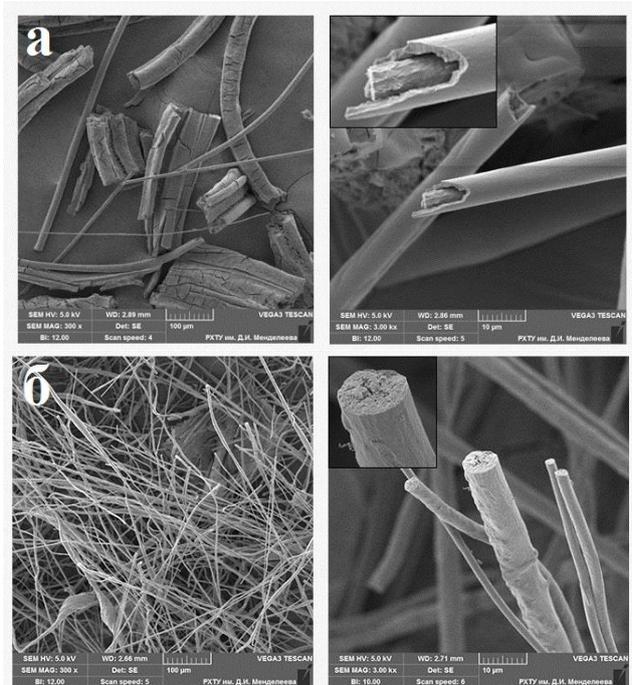


Рис. 3 Микрофотографии волокон, синтезированных из формовочного раствора, не подвергавшегося (а) и подвергавшегося (б) выпариванию

Анализ данных электронной микроскопии свидетельствует о том, что волокна, синтезированные из формовочного раствора, не подвергавшегося выпариванию в условиях разряжения с постоянным добавлением воды, имеют значительный разброс по диаметру (от 1 до 10 мкм) и полую, с рыхлым внутренним содержанием, структуру. Волокна же, синтезированные из раствора, подвергавшегося выпариванию (мольное отношение $Cl/Zr = 1,2:1$), имеют более однородную структуру, незначительные дефекты и существенно меньший разброс по диаметру (от 2 до 4 мкм). Установленное различие в морфологии волокон связано, по нашему мнению, с образованием более прочных неорганических полимерных цепочек в прекурсор с меньшим $MO Cl/Zr$ и снижением газообразования при обжиге волокон-сырцов.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что модифицированный «неорганический золь-гель метод» (с заменой взаимодействия ОХЦ с пероксидом водорода и последующей длительной выдержкой системы [4], на выпаривание в условиях разряжения с постоянным добавлением воды смешанного раствора ОХЦ, хлорида иттрия и реологического модификатора) позволяет получить достаточно однородные дискретные волокна ЧСДЦ с незначительными дефектами. Подобрана оптимальная концентрация поливинилпирролидона (15% масс.).

Высказаны предположения по улучшению качества дискретных волокон частично стабилизированного диоксида циркония, синтезируемых «неорганическим золь-гель методом».

Список литературы

1. Garvie R.C., Goss, M.F. Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals // *Journal of Materials Science*. – 1986. – Vol. 21. – № 4. – P. 1253–1257.
2. Stabilized tetragonal zirconia fibers and textiles: pat. 3860529 USA; publ. 14.01.1975.
3. Process for the preparation of zircon coated zirconia fibers of zircon coated zirconia fibers: pat. 3861947 USA; publ. 21.01.1975.
4. He-Yi Liu, Yan Chen, Gui-Shuang Liu, Shi-Guang Pei, Jin-Qiang Liu, Hua ji, Rui-Dong Wang. Preparation of High-Quality Zirconia Fibers by Super-High Rotational Centrifugal Spinning of Inorganic Sol // *Materials and Manufacturing Processes* – 2013. – Vol. 28. – № 2. – P.133-138.
5. Yiyang Zhao, Yufeng Tang, Yingchen Guo, Xiaoyu Bao. Studies of Electrospinning Process of Zirconia Nanofibers // *Fibers and Polymers* – 2010. Vol. 11. – № 8. – P.1119-1122.
6. Jianjun Li, Xiuling Jia, Dairong Chen. Preparation of Zirconia Fibers via a Simple Aqueous Sol-Gel Method // *Journal of Dispersion Science and Technology* – 2007. – Vol. 28 – № 4. – P. 531-535.

УДК 546.650 : 5541.64:547.247

Шумихин К.В., Рябоченко М.Д., Синегрибова О.А.

ЭКСТРАКЦИЯ ФОСФАЗЕНАМИ РЗЭ И МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ**Шумихин Кирилл Владимирович**, студент 5 курса факультета ИМСЭН-ИФХ;**Рябоченко Мария Дмитриевна**, дипломник, студент 6 курса факультета ИМСЭН-ИФХ;**Синегрибова Оксана Афанасьевна**, д.х.н., профессор

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследование экстракционных свойств фосфазенов представляет не только научный, но и производственный интерес. В настоящей работе исследовано взаимодействия ряда фосфазеновых соединений с редкоземельными элементами и минеральными кислотами. Результаты показали, что фосфазены образуют чрезвычайно прочные комплексы с РЗЭ и могут быть их коллективными экстрагентами. Фосфазены не экстрагируют фосфорную кислоту, но экстрагируют РЗЭ из азотно-фосфорнокислой среды, что делает их перспективными экстрагентами для извлечения РЗЭ при переработке апатита, монацита и экстракционной фосфорной кислоты.

Ключевые слова: фосфазены, экстракция, редкоземельные элементы, минеральные кислоты.

RARE-EARTH ELEMENTS AND MINERAL ACID EXTRACTION WITH PHOSPHAZENES

Shumikhin K.V., Ryabochenko M.D., Sinegribova O.A.

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

Study of phosphazene extraction properties shows not only scientific, but industrial interest too. In this paper the interaction of different phosphazenes with rare-earth elements and mineral acids has been investigated. Results show that phosphazenes form very stable compounds with REE and can be used as the collective extractant. Phosphazenes do not extract phosphoric acid but extract REE from nitro-phosphoric media that make them to be the effective reagent for REE extraction in the recovery of apatite, monazite and extraction phosphoric acid.

Keywords: phosphazenes, extraction, rare-earth elements, mineral acids.

Фосфазены – это класс соединений, представляющих собой гетероцепную структуру линейного или циклического строения, основная цепь которых состоит из атомов азота и фосфора, связанных двойной ковалентной связью. Их отличительной особенностью является возможность протекания фосфазен-фосфазановой (имид-амидной) перегруппировки, в результате которой водород из гидроксильной группы при атоме фосфора может мигрировать к азоту, что приводит к смещению двойной связи с азота на кислород.

Особенность строения фосфазенов сделала их актуальным объектом для исследования возможности взаимодействия с ионами металлов. Так, Кришнамурти опубликовал работу, в которой описывается синтез нескольких фосфазеновых соединений, а также строение возможных комплексов фосфазенов различной структуры с лантанидами и актинидами [1]. В статье Сладека и сотр. описываются экстракционные свойства фосфазеновых соединений в отношении скандия [2]. Синтезированы соединения фосфазенов с лантаноидами для использования в качестве катализаторов при полимеризации органических соединений [3]. Результаты, приведенные в названных работах, действительно показывают потенциальные возможности данного класса соединений в отношении экстракции РЗЭ.

Несмотря на то, что на данный момент уже проделан ряд исследований взаимодействия фосфазеновых соединений с редкоземельными элементами, однако отсутствуют данные по экстракции фосфазенами минеральных кислот. Поскольку они обычно присутствуют в водной фазе при извлечении РЗЭ, то наличие таких сведений позволило бы обеспечить более глубокое понимание механизма процесса экстракции фосфазенами.

Целью настоящей работы является исследование фосфазенов различной структуры как экстрагентов РЗЭ и минеральных кислот.

Методическая часть

В качестве экстрагентов были использованы следующие линейные фосфазены:

три(фенокси)фосфазо-ди(фенокси)фосфонил
(PhO)₃PNP(O)(OPh)₂ (**I**);

тетра(фенокси)дифосфониламин
(PhO)₂(O)PNHP(O)(OPh)₂ (**II**);

((α-гидрокси)тетрадека(2-этилгексилокси)гексафосфазенфосфонил) (OH)[(O-(i-Octyl)₂PN)]₆P(O)(O---(i-Octyl)₂ (**III**), к.ч. = 2,15;

гидрокситетра(2-этилгексилокси)-фосфазофосфонил (OH)(O-(i-Octyl)₂PNP(O)(O-(i-Octyl)₂ (**IV**), к.ч. = 1.2; (**V**) – аналог (**IV**), к.ч. = 1.1.

При приготовлении растворов экстрагентов был использован толуол и РЭД-3 (разбавитель экстракционный деароматизированный).

Исходными соединениями РЗЭ были нитраты РЗЭ «хч». Минеральные кислоты: H_2SO_4 («о.с.ч»), HNO_3 («о.с.ч») и H_3PO_4 («о.с.ч»). Все эксперименты проводились при Т:Ж = 1:1 и перемешивании фаз в течение 15 минут, что было достаточно для достижения равновесия.

Анализ кислотности проводили титриметрическим методом с использованием индикатора бромфенолового синего. Анализ содержания РЗЭ проводили комплексонометрическим титрованием, а при наличии фосфат-иона в водной фазе – методом ICP на плазменном спектрометре Jobin Yvon 38P.

Кислотное число фосфазенов (к.ч.) характеризует число грамм-эквивалентов способных к обмену протонов в 1 л экстрагента. Его определяли потенциометрическим титрованием в 50%-ном растворе изопропанола раствором щелочи с определением Е (ЭДС) на рН-метре Elite 3320. ОН-группы возникают в процессе синтеза и в результате фосфазен-фосфазановой перегруппировки, поэтому получаемый продукт, в зависимости от его состава, может обладать разным кислотным числом.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследование было начато с фосфазена (I), имеющего только одну группу Р=О и ни одной ОН-группы в своем составе. Эксперименты показали, что этот фосфазен способен экстрагировать азотную кислоту при ее высокой концентрации (Табл.1). При этом вся азотная кислота легко вымывается из органической фазы при однократной промывке водой. Были также получены ИК-спектры, которые указывают на образование сольвата азотной кислоты вследствие молекулярной связи, которая легко разрушается при промывке экстракта водой. При этом (I) не способен извлекать РЗЭ. Даже высокая кислотность и использование высаливателя не способствовало экстракции металлов, что, по-видимому, объясняется низкой полярностью единичной концевой группы Р=О в структуре экстрагента.

Таблица 1. Извлечение HNO_3 фосфазеном (I)

$[H^+]_{исх.}$ г-экв/л	$[H^+]_{кон.}$ г-экв/л	$[H^+]_{орг.}$ г-экв/л
0.11	0.11	0.00
0.21	0.21	0.00
0.31	0.31	0.00
0.40	0.40	0.00
0.80	0.78	0.02
1.06	1.01	0.05
2.13	1.97	0.16
3.36	3.05	0.31
4.94	4.53	0.41
7.64	7.16	0.48

$[I] = 0.3$ моль/л, разбавитель - толуол.

Исследование экстракционных свойств фосфазена (II) показало, что этот фосфазен экстрагирует азотную кислоту в таком же количестве, как и (I), то есть удвоение количества Р=О групп не сказывается на экстракции HNO_3 .

Имея в виду возможность фосфазен-фосфазановой перегруппировки фосфазена (II), можно предположить, что, как следствие этого, азотная кислота взаимодействует только с одной группой Р=О. Появление ОН-группы при перегруппировке (II) в фосфазановую структуру должно приводить к экстракции металлов. Это было подтверждено опытами с фосфазенами (II) и (III) (рис.1).

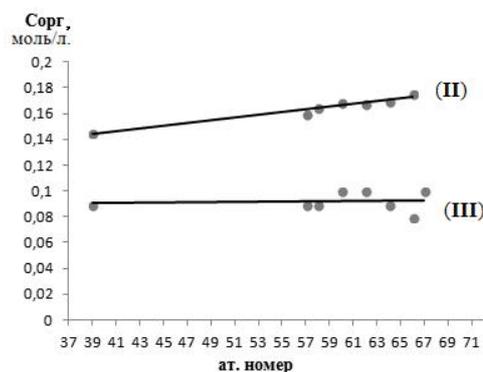
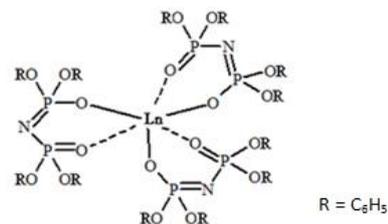


Рис. 1. Зависимость концентрации РЗЭ в органической фазе при экстракции (II) и (III) от атомного номера элемента. $[II]=0,5$ моль/л; $[III]=0,3$ моль/л; $[HNO_3]=0,1$ моль/л; $[Me]_{исх}=0,25$ моль/л.

Сравнение содержания РЗЭ в органической фазе с концентрацией фосфазена позволяет предположить, что металл взаимодействует с тремя молекулами экстрагента. Следовательно, предположительную реакцию взаимодействия фосфазена (II) с лантаноидами изображено в уравнении (1).



(1)

Ион лантаноида входит в состав одновременно 3-х прочных шестизвенных колец, что объясняет высокую экстракционную способность фосфазенов и практически отсутствие селективности в условиях эксперимента рис.1. Кришнамурти [1] описана подобная реакция взаимодействия аналогичного фосфазена с Fe^{3+} .

Фосфазен (III) в отличие от остальных имел полимерное строение. В процессе экстракции наблюдалось появление незначительных количеств коллоидных взвесей на границе раздела фаз, для предотвращения появления которых использовали небольшие добавки октанола.

Далее были исследованы экстракционные свойства экстрагента (IV). Его кислотное число равно 1,5 моль/л. Эксперименты показали, что, как и в случае описанных ранее фосфазенов, этот экстрагент при невысокой концентрации и кислотности 0,1 моль/л HNO_3 практически

полностью насыщается любым РЗЭ ряда, если учитывать предположение, что образуется связь лантаноида с тремя молекулами экстрагента в соответствии с реакцией (2):



где HA - фосфазен

Анализ показал, что концентрация азотной кислоты в водной фазе после перехода РЗЭ в органическую фазу увеличивалась соответственно выше приведенному уравнению. Оказалось, что фосфазены (III) и (IV) эффективно экстрагируют РЗЭ и при высокой кислотности (4-6 моль/л HNO_3). Вероятно, в этом случае экстракция РЗЭ протекает также с образованием очень прочных внутрикомплексных соединений, содержащих шестичленное кольцо с двумя хелатирующими РЗЭ Р=О группами. Возможность достижения предельной емкости экстрагента по металлу при экстракции редкоземельных элементов и низкая селективность, наблюдающиеся у фосфазенов, делают их эффективным коллективным экстрагентом для извлечения смеси РЗЭ. Установлено, что исследуемые фосфазены не экстрагируют серную кислоту (вплоть до концентрации 3 моль/л), но достаточно 2-х контактов экстракта РЗЭ с 3 моль/л H_2SO_4 при Т : Ж = 1 : 1 для полной реэкстракции РЗЭ.

Имидофосфазен (V) – аналог (IV), но с к.ч.=1,1 моль/л, был также опробован для экстракции РЗЭ и минеральных кислот. Установлено, что этот фосфазен экстрагирует РЗЭ всего ряда аналогично (III) и (IV) с отношением металла в органической фазе к концентрации экстрагента = 1:3. В то же время HNO_3 он экстрагирует тоже только при высокой кислотности (начиная с 1 моль/л в водной фазе), но в большей степени, чем (I). При этом фосфорную кислоту (вплоть до концентрации 2

моль/л) имидофосфазен не экстрагировал даже при повышенной концентрации (0,6 моль/л V).

Извлечение РЗЭ экстракционным методом в присутствии H_3PO_4 чрезвычайно затруднено из-за прочности фосфатных комплексов РЗЭ. Оказалось, что фосфазены настолько сильные экстрагенты, что они способны извлекать РЗЭ даже из нитратно-фосфатных кислых сред. Например, Pr (0,25 моль/л) экстрагируется имидофосфазеном (0,6 моль/л V) из 3 моль/л HNO_3 в присутствии 0,17 моль/л H_3PO_4 было установлено, что он переходит в органическую фазу с коэффициентом распределения = 0,5. Дальнейшее исследование в этом направлении возможно, позволит найти подходящие фосфазены для извлечения РЗЭ из апатита, монацита и экстракционной фосфорной кислоты.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить сотрудников кафедры технологии пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева за предоставленные образцы синтезированных ими фосфазенов.

Список литературы

1. Krishnamurthy, S.S. New main group ligands for complexation with transition and inner transition elements // Proc. Indian Acad. Sci.(Chem. Sci.), June 1996, Vol. 108, No. 3, pp. 111-121
2. Sládek, P., Navrátil, O., Tokárová, A. et al. Distribution and dimerization of some μ -imidodiphosphates // Czech J Phys, 2006, Vol. 56, Suppl. 4, D 525-D 531
3. W.Rong, D.Liu, H.Zuo, Yu.Pan, Z.Jian, S.Li and D.Cui. Rare-Earth-Metal Complexes Bearing Phosphazene Ancillary Ligands: Structures and Catalysis toward Highly Trans-1,4-Selective (Co)Polymerizations of Conjugated Dienes // Organometallics, 2013, Vol. 32, No. 5, pp. 1166-1175

УДК 66.061.35 + 621.039.3*10

Иванов П.И., Пьянин Д.В., Хорошилов А.В.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЭТИЛАМИНА МЕЖДУ ВОДОЙ И АРОМАТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА

Иванов Павел Игоревич, аспирант 2 года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
Пьянин Дмитрий Вадимович, студент 4 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
Хорошилов Алексей Владимирович, к.х.н., директор Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева,
e-mail: avkhor@inbox.ru;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Изучено распределение диэтиламина в двух жидкость-жидкостных системах, таких как вода-диэтиламин-бензол и вода-диэтиламин-о-ксилол с определением равновесных концентраций рефрактометрическим методом. На примере первой из указанных систем рассмотрен эффект теплового воздействия на изменение состава фаз при испарении компонентов органической фазы. На примере второй системы исследовано распределение бора в виде борной кислоты между водной и органической фазами в зависимости от исходной концентрации H_3BO_3 в воде при ее определении методом спектрофотометрии.

Ключевые слова: экстракция, диэтиламин, бензол, о-ксилол, испарение органической фазы, экстракция борной кислоты, разделение изотопов бора.

PECULIARITIES OF DIETHYLAMINE DISTRIBUTION BETWEEN WATER AND AROMATIC SOLVENT FOR BORON ISOTOPE SEPARATION BY EXTRACTION METHOD

Ivanov P.I., Pyanin D.V., Khoroshilov A.V.

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

The distribution of diethylamine in the system of water-diethylamine-benzene and water-diethylamine-o-xylene with determination of equilibrium concentrations by refractometric method was studied. Using the example of the first of these systems, the effect of thermal action on the change in the phase composition upon evaporation of components of the organic phase is considered. Using the example of the second system, the distribution of boron in the form of boric acid between the aqueous and organic phases was studied depending on the initial concentration of H_3BO_3 in water, when it was determined by spectrophotometry method.

Keywords: extraction, diethylamine, benzene, o-xylene, evaporation of organic phase, extraction of boric acid, boron isotope separation.

Использование экстракционных систем в процессах разделения изотопов может стать альтернативой некоторым системам «газ – жидкость», когда, например, применение последних основано на использовании сильно токсичных или дорогостоящих рабочих веществ. Наряду со значениями однократного коэффициента разделения изотопов, которые в последние годы измерены для ряда экстракционных систем – при разделении изотопов лития в системе «водный раствор хлорида лития – бензо-15-краун-5 в хлороформе» $\alpha = 1,036$ [1], при разделении изотопов бора в системах «водный раствор борной кислоты – трибутилфосфат» $\alpha = 1,0067$ [2, 3] и «водный раствор соляной кислоты – борная кислота – триоктиламин в 1,1,7-тригидрододекафторгептанол» $\alpha = 1,005$ [1] – основной стадией исследований является равновесный состав водной и органической фаз и его изменение при воздействии на равновесие тем или иным способом.

Кроме того, с практической точки зрения следует отметить, что даже при относительно высоких значениях однократного коэффициента разделения изотопов непременно следует учитывать число компонентов экстракционной системы и особенности их поведения, способные осложнить процесс обращения потоков.

В качестве одной из экстракционных систем, потенциально пригодной для разделения изотопов бора, можно рассматривать системы, где в качестве водной фазы используется раствор борной кислоты, а в качестве органической – раствор диэтиламина (ДЭА) в бензоле или раствор ДЭА в о-ксилоле. Стоит отметить, что ДЭА смешивается с водой [4], что определяет особенности его распределения между водной и органической фазами в состоянии равновесия.

Для изучения распределения ДЭА между водой и бензолом, а также между водой о-ксилолом выполнен ряд экспериментов по фазовому уравниванию при изменении содержания ДЭА

указанных в системах. При этом определение равновесных концентраций ДЭА в воде, бензоле и о-ксилоле осуществлялось методом рефрактометрии с использованием цифрового рефрактометра J357 (Rudolph Research Analytical, США) по предварительно полученным градуировочным зависимостям показателя преломления от концентрации ДЭА. Найденные вышеуказанным методом изотермы экстракции ДЭА бензолом и о-ксилолом при комнатной температуре представлены на рисунке 1.

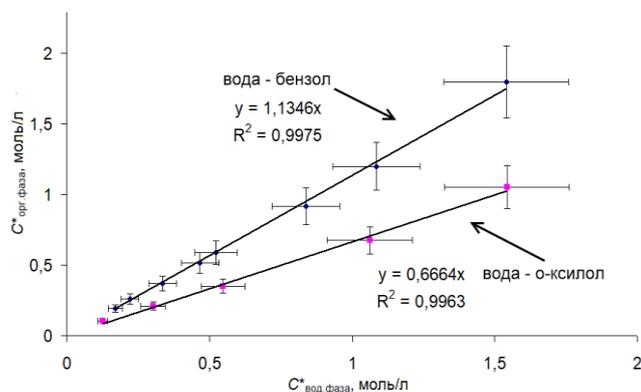


Рис. 1. Изотермы экстракции ДЭА бензолом и о-ксилолом при комнатной температуре

Как видно из рисунка, полученные изотермы экстракции ДЭА носят линейный характер, что указывает на независимость коэффициента экстракции ДЭА от содержания (исходной

концентрации) последнего в рассматриваемых системах.

Учитывая, что температура кипения ДЭА составляет $t_{\text{кип}} = 56,3^{\circ}\text{C}$ и при атмосферном давлении ДЭА не образует азеотропных смесей с водой [4], можно предположить возможность переноса бора из органической фазы в водную путем полного или частичного упаривания органической фазы, используя бензол ($t_{\text{кип}} = 80,1^{\circ}\text{C}$) в качестве растворителя ДЭА. Для проверки изложенного выше предположения проведен эксперимент по нагреванию системы вода – ДЭА – бензол с исходной концентрацией ДЭА в бензоле 0,485 М и исходным соотношением фаз О:В = 1:1. В ходе эксперимента исследуемую систему нагревали в пробирке с обратным холодильником со скоростью $\approx 1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры 84°C , после чего выдерживали при этой температуре в течение 10 мин. К концу указанного времени определяли объем органической и водной фаз и сравнивали измеренные значения с исходными. В результате эксперимента оказалось, что объем органической фазы уменьшился за счет испарения вдвое без заметного изменения объема водной фазы. После разделения фаз проводили их рефрактометрический анализ на содержание ДЭА. Результаты в системе вода – ДЭА – бензол по уравниванию фаз при комнатной температуре и при нагревании с упариванием органической фазы приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение равновесных данных в системе вода – ДЭА – бензол при уравнивании при комнатной температуре и при нагревании с упариванием органической фазы

Соотношение объемов фаз О:В	Исходная концентрация ДЭА в органической фазе, М	Равновесная концентрация ДЭА в водной фазе, М	Равновесная концентрация ДЭА в органической фазе, М	Коэффициент экстракции ДЭА бензолом	Количество испарившегося ДЭА, %
до упаривания 1:1	$0,485_4 \pm 0,001_0$	$0,33_6 \pm 0,04_8$	$0,37_1 \pm 0,05_2$	$1,10 \pm 0,22$	-
после упаривания 1:2		$0,19_5 \pm 0,02_8$	$0,35_4 \pm 0,05_0$	$1,81 \pm 0,36$	$23,4 \pm 4,7$

Результаты опыта с нагреванием системы и упариванием органической фазы указывают на возможность извлечения низкокипящих компонентов экстракционной системы и требуют более детального исследования термического воздействия, причем с использованием борсодержащих соединений.

Для выполнения экспериментов по экстракции борной кислоты ее водные растворы готовили весовым методом с использованием аналитических весов Vibra AJH 42CE (Shinko Denshi, Япония). При этом концентрация H_3BO_3 составила 0,1; 0,375; 0,5; 0,75 М. Органическую фазу готовили растворением ДЭА в о-ксилоле до концентрации ДЭА 0,5 М. Приготовленные указанными способами фазы смешивали в делительных воронках при соотношении объемов О:В = 1, после чего

содержимое пробирок интенсивно перемешивали и выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Далее водную фазу сливали и отбирали из нее аликвоту для спектрофотометрического определения концентрации бора на спектрофотометре Cintra 303 (GBC, Австралия) в кварцевых кюветах с длиной оптического слоя 10 мм аналогично методике, описанной в работе [5]. Полученная зависимость коэффициента экстракции K_3 борной кислоты от исходной концентрации H_3BO_3 в водной фазе представлена на рисунке 2, а значения равновесных концентраций как в водной, так и в органической фазах даны в таблице 2. Как видно из данных рисунка 2 и таблицы 2, значение коэффициента экстракции K_3 борной кислоты при комнатной температуре для рассматриваемой системы не

превышает 1, однако, при сравнении с данными, полученными в работе [2], где в качестве органической фазы использовался трибутилфосфат, равновесное содержание бора в системе с ДЭА зависит от исходной концентрации борной кислоты в воде. Стоит отметить, что изменение концентрации ДЭА в системе также будет влиять на распределение бора между фазами, по аналогии с влиянием концентрации оксикарбоновых кислот, использованных в качестве комплексообразователя в работе [6].

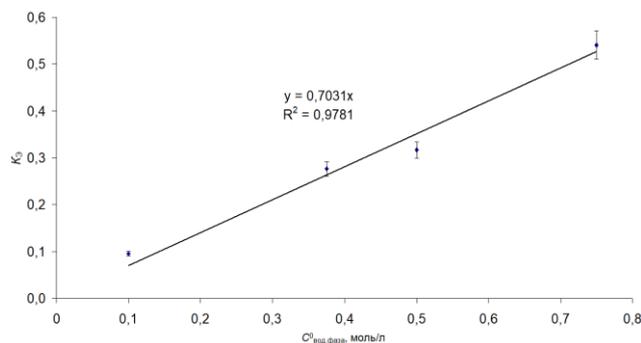


Рис. 2. Зависимость коэффициента экстракции борной кислоты от исходной концентрации борной кислоты в водной фазе

Таблица 2. Исходная и равновесные концентрации борной кислоты при экстракции ДЭА в о-ксилол

Исходная концентрация борной кислоты в водной фазе, М	Равновесная концентрация борной кислоты в водной фазе, М	Равновесная концентрация борной кислоты в органической фазе, М
$0,1000_0 \pm 0,0001_6$	$0,091_3 \pm 0,003_6$	$0,0087_2 \pm 0,0003_5$
$0,3750_0 \pm 0,0006_2$	$0,29_4 \pm 0,01_2$	$0,081_2 \pm 0,003_2$
$0,5000_0 \pm 0,0008_2$	$0,38_0 \pm 0,01_5$	$0,120_2 \pm 0,004_8$
$0,750_0 \pm 0,001_2$	$0,48_7 \pm 0,01_9$	$0,26_3 \pm 0,01_0$

В качестве особенности исследованной системы водный раствор борной кислоты – ДЭА – о-ксилол следует отметить, что и водная, и органическая фазы представляют собой сильно разбавленные растворы. Так, мольное отношение для ДЭА в исходной органической фазе составило $r = 0,0603$ моль ДЭА/моль о-ксилола, а в равновесной – $r^* = 0,0241$ моль ДЭА/моль о-ксилола. При этом мольное отношение борной кислоты к ДЭА в равновесной водной фазе $r^*_{\text{вод}}$ возрастает от 0,311 до 1,637 моль H_3BO_3 /моль ДЭА, а в равновесной органической фазе $r^*_{\text{орг}}$ увеличивается от 0,032 до 1,295 моль H_3BO_3 /моль ДЭА в соответствии с ростом исходной концентрации H_3BO_3 в водной фазе от 0,1 до 0,75 М. Столь сильное изменение мольных отношений $r^*_{\text{вод}}$ и $r^*_{\text{орг}}$ борной кислоты к ДЭА в рассмотренном интервале исходной концентрации H_3BO_3 указывает на необходимость дальнейшего изучения соотношений борной кислоты и ДЭА в экстракционной системе для определения возможной точки насыщения ДЭА борной кислотой. В дальнейшем это может позволить более подробно описать фазовые эффекты в подобных экстракционных системах.

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

Список литературы

1. Demin S.V., Zhilov V.I., Tsivadze A.Yu. Lithium and Boron Isotope Effects in Extraction Systems// Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. Vol. 60. № 5. – P. 633-637.
2. Хорошилов А.В., Иванов П. И. Исследование процесса экстракции борной кислоты трибутилфосфатом // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, №. 6. – С. 59-60.
3. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Isotope effect of the boron isotope separation in an extraction system «aqueous solution of boric acid – boric acid in tributylphosphate» // Sciences of Europe. – 2017. Vol. 2. № 12. – P. 13-18.
4. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Diethylamine> (дата обращения: 08.05.2018)
5. Иванов П.И., Хорошилов А.В., Гарипова Л.Х., Маковеева К.А. Контроль микросодержания бора в процессах химического изотопного обмена методом оптической спектроскопии // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, №. 6. – С. 86-88.
6. Иванов П.И., Курбатова М.В. Строение органического комплекса «борная кислота – карбоновая кислота – триоктиламин» в экстракционной системе разделения изотопов бора // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, №. 10. – С. 85-87.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

Зачёс О.С., Кривчицова А.А., Артюшина А.П., Боева О.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Зачёс Ольга Сергеевна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им Д.И.Менделеева; e-mail: aurumseneca@mail.ru;

Кривчицова Анастасия Андреевна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им Д.И.Менделеева; e-mail: kiohatake2911@gmail.com;

Артюшина Анастасия Павловна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им Д.И.Менделеева; e-mail: aartyushina@mail.ru;

Боева Ольга Анатольевна, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им Д.И.Менделеева, e-mail: olga_boeva@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе проведено исследование каталитических свойств наночастиц золота, полученных осаждения из газовой фазы (CVD)-магнетронного напыления в атмосфере инертного газа и катодного напыления в условиях аномального тлеющего разряда, нанесённых на пористый оксид алюминия. Изучение композитных систем с наночастицами является приоритетным направлением в современном катализе. В результате работы определены значения удельной каталитической активности наночастиц золота в реакции орто-пара конверсии протия в широком интервале температур от 300 до 77 К. Проведено сравнение свойств наночастиц золота, полученных прямым физическим методом и восстановлением металла в коллоидных мицеллярных растворах.

Ключевые слова: наночастицы, золото, орто-пара конверсия, водород, каталитические свойства.

STUDIES OF PROPERTIES OF GOLD NANOPARTICLES OBTAINED BY THE METHOD OF MAGNETRON SPUTTERING

Zaches O.S., Krivchikova A.A., Artjushina A.P., Boeva O.A.

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

In the work of the study of catalytic properties of gold nanoparticles derived from gas phase deposition (CVD)-magnetron sputtering in an atmosphere of inert gas and cathodic sputtering in the face of an abnormal glow discharge caused on porous aluminium oxide. Study of composite systems with nanoscale is a priority direction of modern catalysis. As a result of the work identified specific catalytic activity of nanoparticles of gold in reaction ortho-para conversion of Protium in wide temperature range from 300 up to 77K. Comparison of properties of gold nanoparticles obtained by a direct physical method and restoration of metal in colloidal solutions was made.

Keywords: nanoparticles, gold, ortho-para conversion of hydrogen, catalytic properties.

Введение

В предыдущих работах наночастицы золота были получены методом восстановления ионов металла из солей в коллоидных растворах или в обратных мицеллах с использованием органических (кверцетин, танин, цитрат) или неорганических (боргидрат) восстановителей. Контроль за синтезом наночастиц в растворах осуществлялся спектрофотометрически. В диапазоне длин волн 525-540 нм наблюдался пик плазмонного поглощения, соответствующий образованию наночастиц золота. С течением времени интенсивность пика увеличивалась, что свидетельствовало об увеличении количества образующихся наночастиц. Для исследований готовились композитные системы из носителя (гамма-оксид алюминия) и наночастиц, содержащихся в растворах, которыми пропитывали гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Такое нанесение частиц из

растворов сопровождалось появлением органических веществ на поверхности носителя. Для их удаления проводилось нагревание навески каталитической системы в течение нескольких часов на воздухе в печи при температуре 300 °С, а затем аналогичный прогрев системы в высоком вакууме при той же температуре. Первая операция приводила к испарению воды и органических растворителей и выжиганию органических веществ (процесс пиролиза органики исключался). Второй процесс приводил к дополнительной очистке поверхности катализатора. Однако говорить о полном исключении углерода на поверхности не возможно. В связи с этим, была предпринята попытка получения наночастиц на поверхности носителя прямым физическим методом испарения металла и осаждения его на подложку. Использовался метод физического осаждения из газовой фазы (CVD)-магнетронного напыления в атмосфере инертного газа и катодного напыления в условиях аномального

тлеющего разряда для получения наноструктурных частиц на поверхности высокопористых гранул оксида алюминия. Данная методика применяется в Государственном научном центре Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (ГНЦ РФ ТРИНИТИ) под руководством А.Ю. Сапожкова.

Цель работы – исследование каталитической активности образца с наночастицами золота, полученного по вышеописанной методике, в реакции орто-пара и пара-орто конверсии против. Исследования проведены при давлении водорода 0,5 торр в температурном интервале от 77 до 300 К.

Экспериментальная часть

Работа выполнена на высоковакуумной каталитической установке, представленной на рис. 1.

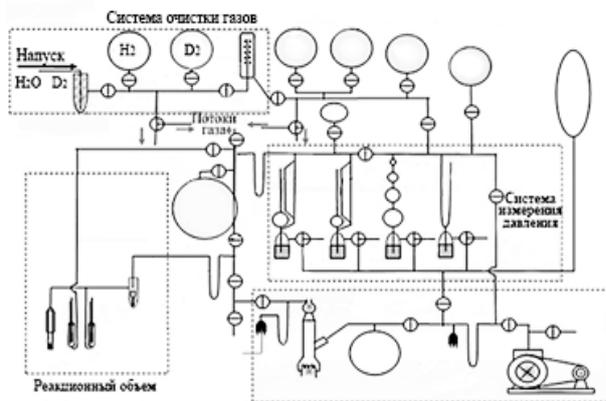


Рис. 1. Схема установки

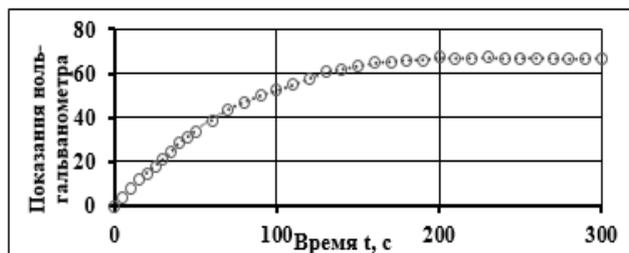


Рис. 2. Типичная кинетическая кривая орто-пара конверсии водорода

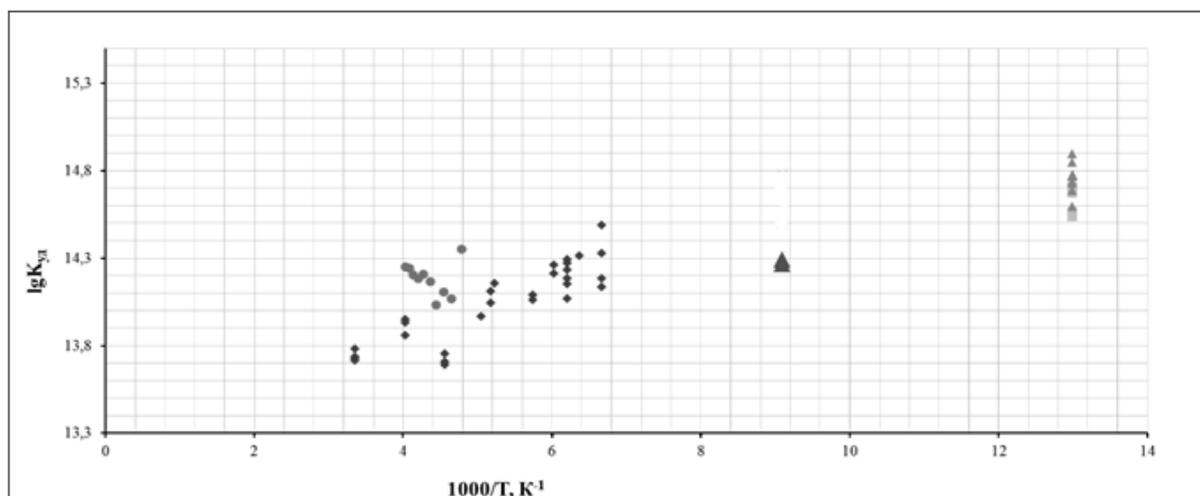


Рис. 3. Зависимость удельной каталитической активности от обратной температуры для образца НЧ Au/Al₂O₃, полученного методом магнетронного напыления, в реакции орто-пара и пара-орто конверсии против

Для определения удельной каталитической активности строится график зависимости количества прореагировавшего водорода от времени (рис. 2). По формуле (1) рассчитывается степень превращения F:

$$F = \frac{n_t - n_0}{n_\infty - n_0} \quad (1)$$

где n_t – количество прореагировавшего водорода в данный момент времени;

n_0 – количество прореагировавшего водорода в начальный момент времени;

n_∞ – количество прореагировавшего водорода при достижении равновесия.

После выполняется построение графика в системе координат $\ln \frac{1}{1-F} - t$. По тангенсу угла

наклона прямой находится величина константы скорости первого порядка K_0 (с⁻¹). Величина удельной каталитической активности находится по формуле (2):

$$K_{уд} = \frac{K_0 \cdot N_t}{S_H} \quad (2)$$

где N_t - число молекул в реакционном объеме при данной температуре;

S_H – поверхность, измеренная по низкотемпературной адсорбции водорода.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований каталитической активности образца в реакции орто-пара конверсии водорода в широком интервале температур представлены на рис. 2 в координатах уравнения Аррениуса $\lg K$ от $1/T$.

В таблице 1 представлены сводные результаты сравнения исследованного образца с предыдущими каталитическими системами на основе НЧ Au [1,2], полученных в коллоидных и обратномицеллярных растворах. Сравнение проведено для удельной каталитической активности при T=77 К.

Таблица 1. Удельная каталитическая активность для образцов на основе наночастиц Au, полученных различными методами в реакции орто-пара конверсии противя при 77 К

№	Метод получения НЧ Au	Куд, молекул/ см ² ·с
1	Магнетронное напыление	$5,4 \cdot 10^{14}$
2	Восстановление ионов металла из солей в коллоидных растворах (NaBH ₄)	$4,1 \cdot 10^{14}$
3	Восстановление ионов металла из солей в коллоидных растворах (CitNa ₃)	$4,7 \cdot 10^{14}$
4	Восстановление в обратных мицеллах кверцитином	$1,1 \cdot 10^{14}$
5	Разложение соли AuCl ₃	$7,1 \cdot 10^{14}$
6	Радиационно-химическое восстановление	$1,5 \cdot 10^{14}$

Данные для наночастиц золота, полученных различными методами (таблица 1), согласуются между собой.

Впервые кинетика данной реакции исследована в широком интервале температур от 77 К до 298 К. Замечено, что при повышении температуры удельная каталитическая активность, отнесённая на величину активной поверхности катализатора, измеренной по низкотемпературной адсорбции водорода, уменьшается, что может быть объяснено снижением числа активных центров с ростом температуры.

Выводы

1. Наночастицы золота (в отличие от массивного металла) обладают высокой удельной каталитической активностью.

2. Удельная каталитическая активность наночастиц золота не зависит от способа получения НЧ.

Список литературы

1. 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 H₂-D₂ exchange and ortho-para hydrogen conversion // Doklady Physical Chemistry. – 2015. – V. 463. – Part 2. – P. 165-167.

2. 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. - pp. 22897 – 22902.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

Кудинова Е.С., Вораксо И.А., Кривчикова А.А., Зачёс О.С., Боева О.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В РЕАКЦИИ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ

Кудинова Екатерина Сергеевна, студент 4 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: kateosmos@gmail.com;

Вораксо Иван Андреевич, студент 4 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: gorn200@yandex.ru;

Кривчикова Анастасия Андреевна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: kiohatake2911@gmail.com;

Зачёс Ольга Сергеевна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: augumseneca@mail.ru;

Боева Ольга Анатольевна, к.х.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: olga_boeva@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе проведено исследование влияния внешнего магнитного поля на каталитические свойства наночастиц золота и серебра, нанесённых на пористый оксид алюминия. Показано, что катализируемая наночастицами реакция орто-пара конверсии протия протекает по магнитному механизму. Внесение каталитической системы в магнитное поле величиной 0,5 Тл приводит к увеличению скорости протекания реакции. Это подтверждает сделанное предположение, что при переходе от массивного металла к наноструктурированному, у золота и серебра появляются магнитные свойства.

Ключевые слова: наночастицы, золото, орто-пара конверсия, водород, магнитные и каталитические свойства.

STUDY OF INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON CATALYTIC PROPERTIES OF GOLD AND SILVER NANOPARTICLES IN THE REACTION OF ORTHO-PARA CONVERSION OF PROTIUM

Kudinova E.S., Vorakso I.A., Krivchikova A.A., Zaches O.S., Boeva O.A

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

In the work of the study of the influence of external magnetic field on catalytic properties of gold nanoparticles by the porous aluminum oxide. It is shown that gold nanoparticles catalyse reaction Ortho-couple of Protium conversion flows through a magnetic mechanism. The introduction of the catalytic system in magnetic field of magnitude 0.5 T leads to an increase in the speed of reaction. This confirms the statement made the assumption that in the transition from massiv metal to nanostructured, gold and silver magnetic properties appear.

Keywords: nanoparticles, gold, Ortho-para conversion of hydrogen, magnetic and catalytic properties.

Введение

Исследование проведено на трёх образцах наночастиц, нанесённых на гамма-оксид алюминия (γ -Al₂O₃). Первые два образца представляют собой наночастицы золота и серебра, полученные в коллоидных растворах восстановлением ионов металла цитратным методом, в институте физической химии и электрохимии (ИФХЭ им. Фрумкина) РАН в лаборатории под руководством Б.Г. Ершова. Размеры наночастиц Ag и Au определены на просвечивающем электронном микроскопе в ИФХЭ им. Фрумкина РАН и составляют 8-10 нм для НЧ Ag и 14 нм для НЧ Au. Последний образец получен методом физического осаждения НЧ Au из газовой фазы (CVD)-магнетронного напыления в атмосфере инертного

газа на поверхности высокопористых гранул оксида алюминия. Данная методика применяется в Государственном научном центре Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (ГНЦ РФ ТРИНИТИ) под руководством А.Ю. Сапожкова.

В предыдущих работах по исследованию каталитических свойств наночастиц золота было показано, что удельная каталитическая активность композитных систем на основе НЧ золота не зависит от размера наночастиц в реакции орто-пара конверсии протия [1]. Наночастицы золота проявляют высокую удельную активность, которая при 77 К составляет в среднем $4 \cdot 10^{14}$ молекул/см²·с [1]. При сравнении значений удельных каталитических активностей наночастиц

золота в реакциях изотопного обмена в молекулярном водороде и орто-пара конверсии против, проведенных в одинаковых условиях ($P=0,5$ торр, $T=77$ К), показано, что с увеличением размера наночастицы золота скорость изотопного обмена резко снижается и может отличаться от скорости конверсии более чем на 1-2- порядка [2]. Такое различие в скоростях реакций не может быть объяснено кинетическим изотопным эффектом. В данном случае реакции протекают по разным механизмам. Если дейтеро-водородный обмен идёт по химическому механизму Или (Eley), то конверсия описывается магнитным механизмом. Это означает, что под действием магнитного поля происходит переворот ядерных спинов атом водорода в молекуле, которая адсорбирована на поверхности катализатора. Поскольку активным центром каталитической системы выступают наночастицы золота, то логично предположить, что при переходе из массивного состояния в нанодисперсное у золота и серебра начинают проявляться новые свойства, к которым можно отнести и магнитные свойства. Таким образом, реакция орто-пара конверсии против может служить чувствительным индикатором наличия магнитных свойств у исследуемых объектов.

В литературе показано, что увеличить магнитные свойства можно путём наложения внешнего магнитного поля [3]. Данное соображение было проверено в представленной работе, целью которой стало исследование влияния магнитного поля на каталитические свойства наночастиц серебра и золота в реакции орто-пара конверсии против.

Результаты экспериментов

Реакция изучалась в стеклянной высоковакуумной установке. На рис. 1 показано, как выглядит реактор с катализатором, помещённый в магнитное поле. Использованы 4 неодимовых магнита. Магнитное поле, измеренное внутри кольца, составило 0,5 тесла. Реактор и магниты находятся в сосуде Дьюара при температуре жидкого азота (77 К) и жидкого метана (110 К).

Результаты проведенных экспериментов по изучению протекания реакции орто-пара конверсии против на образцах с нанесёнными наночастицами серебра и золота представлены в сводной таблице 1, столбец 4.



Рис. 1. Реактор в магнитном поле при 77 К

В предыдущих работах было показано, что скорости реакций изотопного обмена водорода в несколько сотен раз меньше, чем скорости протекания орто-пара конверсии. Был сделан вывод, что механизм конверсии является магнитным. В этом случае не происходит разрыва связи в молекуле водорода, а спины ядер атомов молекулы водорода переворачиваются под действием магнитного поля. Для подтверждения данного предположения было изучено влияние внешнего магнитного поля на скорость реакции орто-пара конверсии. Реакция изучалась в одних и тех же условиях без наложения и с наложением магнитного поля. Результаты представлены в таблице 1, столбцы 4 и 5. Каждое значение $K_{уд}$ является среднеарифметическим из 10-15 значений, полученных при обработке кинетических данных. Такой большой объём экспериментальных данных дал нам возможность получить более точные значения.

Концентрация наночастиц в коллоидных растворах, полученных методом химического восстановления цитратом или боргидратом (образцы 2 и 3), достаточно низка, что при последующей адсорбции наночастиц на носитель ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) привело к меньшему числу активных центров, что, в свою очередь, затруднило выявление влияния магнитного поля на скорость реакции.

Таблица 1. Сравнение каталитических свойств образцов с наночастицами золота и серебра, полученными разными способами в реакции орто-пара конверсии с наложением магнитного поля и без

№	Образец	Температура, К	$K_{уд} \cdot 10^{-14}$ без магнитного поля, молекул/(см ² ·с)	$K_{уд} \cdot 10^{-14}$ с наложением магнитного поля, молекул/(см ² ·с)	$K_{уд}^{с\text{МП}}/K_{уд}^{\text{безМП}}$
1	2	3	4	5	6
1	Au ТРИНИТИ магнетронное напыление	110	1,9	5,0	2,6
2	Au ИФХЭ восстановитель Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	77	4,5	7,0	1,6
3	Ag ИФХЭ восстановитель NaNH ₄	77	7,5	10,0	1,3
		110	3,5	5,0	1,4

Наиболее сильное влияние магнитного поля на скорость протекания реакции орто-пара конверсии протия наблюдалось на наночастицах золота, полученных магнетронным напылением (2,6 раз), что связано с большим количеством золотых частиц на поверхности (удельная активная поверхность первого образца превышает удельную активную поверхность остальных образцов практически в три раза).

Выводы

1. Наночастицы серебра и золота в отличие от массивных металлов обладают высокой удельной каталитической активностью в реакции орто-пара конверсии протия при низких температурах.

2. Реакция конверсии протекает по магнитному механизму.

3. Наложение магнитного поля на каталитическую систему ускоряет процесс протекания реакции на 30-160 %.

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. - pp. 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 H₂-D₂ exchange and ortho-para hydrogen conversion // Doklady Physical Chemistry. – 2015. – V. 463. – Part 2. – P. 165-167.

3. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учебное пособие / Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В. ХНУ имени В.Н. Карзина, 2009, 209 с.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

Артюшина А.П., Кривчикова А.А., Зачёс О.С., Боева О.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Артюшина Анастасия Павловна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И.Менделеева; e-mail: aartyushina@mail.ru;

Кривчикова Анастасия Андреевна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И.Менделеева; e-mail: kiohatake2911@gmail.com;

Зачёс Ольга Сергеевна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И.Менделеева; e-mail: aurumseneca@mail.ru;

Боева Ольга Анатольевна, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И.Менделеева, e-mail: olga_boeva@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе проведено исследование адсорбции водорода на поверхности каталитических систем, состоящих из наночастиц золота и носителя - гамма-оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Взаимодействие водорода с образцами изучено в широком интервале температур и давлений. Построены изотермы и изобара адсорбции. Показано, что весь адсорбированный водород слабо связан с поверхностью и легко удаляется откачкой при температуре адсорбции. Проведено сравнение адсорбционных свойств по отношению к водороду образцов с различным соотношением наночастиц на поверхности.

Ключевые слова: наночастицы, золото, адсорбция, водород.

STUDY OF ADSORPTION OF HYDROGEN ON THE SURFACE OF CATALYTIC SYSTEMS WITH GOLD NANOPARTICLES

Artjushina A.P., Krivchikova A.A., Zaches O.S., Boeva O.A.

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

In the work of the study of adsorption of hydrogen on the surface of catalytic systems, consisting of gold nanoparticles and media-gamma-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Interaction of hydrogen with samples examined in a wide range of temperatures and pressures. Built isotherms and isobars adsorption. It is shown that the entire hydrogen associated with weak surface and is easily removed when pumping temperature adsorption. Comparison of adsorptive properties relative to hydrogen of samples with different ratios of nanoparticles on the surface.

Keywords: nanoparticles, gold, adsorption, hydrogen.

Адсорбция газов является обязательной стадией гетерогенного каталитического процесса, так как взаимодействие компонентов реакции на поверхности активных центров невозможно, если они не адсорбированы на катализаторе. Если исходные вещества реакции прочно адсорбированы на поверхности, их взаимодействие друг с другом и последующая десорбция продуктов реакции осложнены. В то же время, если адсорбция настолько слабая и компоненты не удерживаются на поверхности, то взаимодействие между ними в адсорбционном слое не успевает протекать. Поэтому изучение процессов адсорбции компонентов на поверхности катализатора является необходимым при рассмотрении механизмов гетерогенных каталитических реакций, а также при управлении выходом, селективностью и другими параметрами реакции.

На кафедре технологии изотопов и водородной энергетики под руководством профессора К.Н. Жаворонковой и доцента О.А. Боевой используются

гомомолекулярные изотопные реакции водорода, к которым относятся дейтеро-водородный обмен и орто-пара конверсия протия, для тестирования каталитических свойств различных сложных и простых систем на основе переходных, редкоземельных и др. металлов. Для выше названных реакций адсорбция водорода является безусловной стадией гетерогенного катализа. Поэтому изучение взаимодействия водорода с поверхностью каталитической системы является важным и необходимым условием, что и определяет цель работы.

В представленной работе адсорбция водорода изучена на каталитических системах, состоящих из наночастиц золота (НЧ) и гамма-оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, марки Трилистник, выпускаемый Редкинским катализаторным заводом).

Наночастицы золота получены двумя способами. Первый способ - в коллоидных растворах восстановлением ионов металла цитратом и боргидратом. Синтез проведен в институте

физической химии и электрохимии (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина) РАН в лаборатории под руководством Б.Г. Ершова. Размеры наночастиц Au определены на просвечивающем электронном микроскопе и составляют 14 нм и 10 нм, соответственно.

Полученные в растворе наночастицы были высажены на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом пропитки.

Второй способ получения каталитической системы объединяет сразу две стадии приготовления - синтез и нанесение наночастиц. Метод заключается в физическом осаждении НЧ Au из газовой фазы (CVD)-магнетронного напыления в атмосфере инертного газа на поверхности высокопористых гранул оксида алюминия. Данная методика применяется в Государственном научном центре Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (ГНИЦ РФ ТРИНИТИ) под руководством А.Ю. Сапожкова.

Адсорбцию водорода проводили в высоковакуумной стеклянной установке. Перед проведением измерений образцы прогревались при 300°C с откачкой диффузионным насосом в течение 3-4 часов. Адсорбцию измеряли в области давлений $0.05 \div 0.15$ торр при температурах от 77 до 300 К.

На рис. 1 представлена характерная изотерма адсорбции водорода на образце НЧ Au/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ИФХЭ, боргидрат), снятая при температуре 77 К.

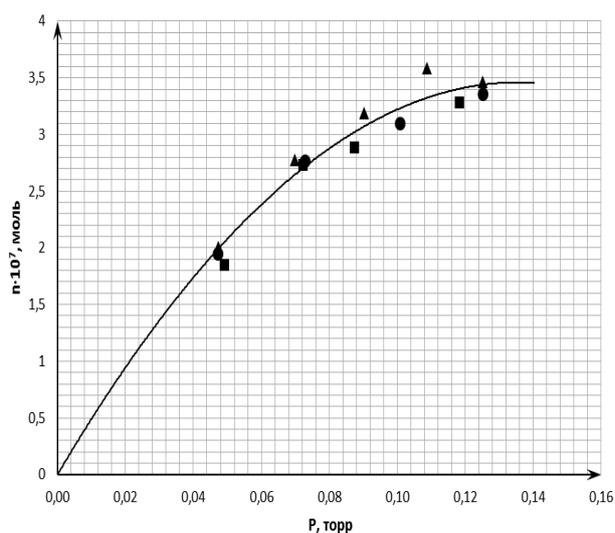


Рис. 1 Изотерма адсорбции водорода на наночастицах золота при $T=77\text{ K}$

На изотерме наблюдается плато, принимаемое за монослой хемосорбированного водорода – n_m . Данное значение используется при расчёте активной поверхности катализатора, соответствующей

количеству активных центров наночастиц металла. Формула для расчёта:

$$S_H = 2 n_m N_A \sigma, \quad (1)$$

где n_m – количество хемосорбированного водорода, соответствующее плато на изотерме адсорбции;

N_A – число Авогадро;

σ – средняя площадь, занимаемая одним поверхностным атомом золота, на котором адсорбируется один атом водорода. Коэффициент «2» в формуле предполагает диссоциацию водорода при его адсорбции.

При изучении адсорбции водорода на частицах золота показано, что на всех наночастицах золота размером от 0.7 нм до 40.1 нм наблюдается адсорбция водорода не только при 77 К, но и при более высоких температурах, вплоть до 300 К. С увеличением температуры количество адсорбированного водорода значительно уменьшается, что свидетельствует об экзотермическом процессе адсорбции. Данный результат иллюстрирует рис. 2, на котором представлена изобара адсорбции водорода.

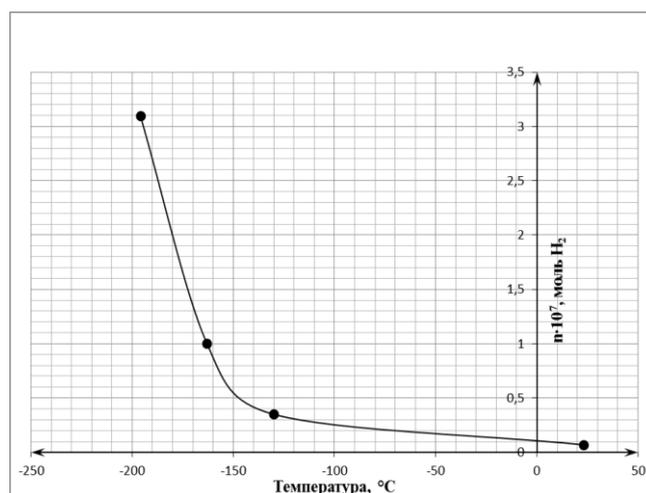


Рис. 2 Изобара адсорбции водорода на наночастицах золота при $P=0,15\text{ Торр}$

В работе проведено сравнение адсорбционных свойств каталитических систем на основе наночастиц золота, полученных разными методами и нанесенных на один носитель, в качестве которого взят γ -оксид алюминия. Результаты сравнения представлены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение адсорбционных свойств образцов с наночастицами золота, полученными разными способами

Образец	Форма	$n \cdot 10^7$, моль	$S_{\text{изм}}$, см^2	$m_{\text{навески}}$, г	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	% покрытия поверхности
ТРИНИТИ магнетронное напыление	Гранулы	4,9	400	0,1853	0,2	0,091
	Дробленые гранулы	1,5	100	0,0538	0,186	0,091
ИФХЭ восстановитель NaBH_4	Гранулы	3,5	275	0,3888	0,07	0,032
	Дробленые гранулы	0,45	35			
ИФХЭ восстановитель $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Гранулы	6,5	510	0,699	0,073	0,033

Удельные поверхности, измеренные на гранулах и на дробленом образце (ТРИНИТИ), совпадают и составляют примерно $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$, что свидетельствует о равномерности напыления частиц золота CVD-методом. Кроме того, данное напыление увеличивает количество частиц на поверхности носителя в сравнении с нанесением частиц из растворов.

Выводы:

1. На наночастицах золота, полученных различными методами, наблюдается адсорбция водорода при 77 К.
2. Напыление частиц золота на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению активной поверхности в 2,5-3 раза.
3. С увеличением температуры количество адсорбированного водорода на поверхности резко сокращается.
4. Весь адсорбированный на поверхности водород является слабосвязанным.

УДК 66.096.3

Викулов Д.Д., Пяткевич А.Я., Мосеева В.С., Букин А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ ГИДРОФОБНОГО КАТАЛИЗАТОРА РХТУ-ЗСМ

Викулов Дмитрий Дмитриевич, обучающийся пятого курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Пяткевич Анастасия Ярославовна, обучающийся пятого курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Мосеева Валерия Сергеевна, аспирант первого курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, email: blacklee@mail.ru;

Букин Алексей Николаевич, к.т.н., с.н.с. кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В рамках данной работы изучено влияния способа приготовления носителя и его предварительной обработки на свойства платинового гидрофобного катализатора РХТУ-ЗСМ в процессах активации молекулярного водорода. Проведенные исследования показали, что величина удельной поверхности носителя определяет активность катализатора в реакции окисления водорода, а средний диаметр пор – в процессе изотопного обмена в системе вода-водород.

Ключевые слова: гидрофобный катализатор; каталитическое окисление водорода; химический изотопный обмен; СЕСЕ-процесс.

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF THE SUBSTRATE STRUCTURE ON THE ACTIVITY OF THE PLATINUM HYDROPHOBIC CATALYST

Vikulov D.D., Pyatkevich A.Ya., Moseeva V.S., Bukin A.N.

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

In this work, the influence of the method of the substrate preparation and its preliminary treatment on the properties of the hydrophobic platinum catalyst in the molecular hydrogen activation processes is studied. Investigations showed that the specific surface area of the substrate determines the activity of the catalyst in the hydrogen oxidation reaction, and the average pore diameter is in the process of isotope exchange in the water-hydrogen system.

Keywords: hydrophobic catalyst, catalytic oxidation of hydrogen, chemical isotope exchange, CECE-process.

Химический изотопный обмен (ХИО) в системе вода-водород широко применяется в атомной промышленности для концентрирования тяжелой воды, а также для детритизации жидких радиоактивных отходов [1, 2]. Наибольшее распространение получил метод, основанный на схеме с электролизером в качестве нижнего узла обращения, так называемый СЕСЕ-процесс. ХИО между водородом и водой протекает в две стадии - фазовый изотопный обмен между водой и ее парами (ФИО), и каталитический изотопный обмен (КИО) между парами воды и водородом. Для осуществления стадии ФИО используется гидрофильная насадка, которая увеличивает площадь контакта фаз, тем самым улучшая массообменные характеристики. А для протекания каталитического обмена в условиях противоточной колонны необходимо наличие гетерогенного гидрофобного катализатора. Гидрофобные свойства подложки препятствуют образованию на его поверхности пленки жидкости, которая блокирует активные центры катализатора [3]. В России для осуществления данного процесса применяется

гидрофобный катализатор РХТУ-ЗСМ, который представляет собой платину, нанесенную на пористую гидрофобную подложку – сополимера стирола и дивинил бензола (СДВБ).

Любой гетерогенный каталитический процесс складывается из следующих стадий: внешней диффузии реагирующих веществ к наружной поверхности зерен катализатора, внутренней диффузией компонентов в поры катализатора и химической реакции. В реакциях, лимитируемых диффузией, увеличение активности катализатора может быть достигнуто путем изменения параметров его носителя: удельной поверхности или пористости, определяемой средним размером пор и распределением объемов пор по радиусам. Увеличение пористой структуры носителя приводит к росту удельной поверхности носителя и скорости каталитического процесса, однако чрезмерно малый размер пор может вызвать диффузионные осложнения. Следовательно, в зависимости от типа химической реакции существует оптимальное с точки зрения скорости каталитического процесса соотношение между данными параметрами.

В данной работе был исследован отечественный катализатор РХТУ-3СМ. Целью работы стало исследование влияния структуры носителя на каталитическую активность РХТУ-3СМ в процессах окисления следовых количеств водорода и в реакции изотопного обмена между парами водорода. Методики проведения экспериментов подробно описаны в работах [3,4].

Для исследования были выбраны несколько образцов гидрофобного носителя (СДВБ), отличающихся между собой по способу

приготовления. Характеристики образцов представлены в таблице 1.

Далее данные образцы были пропитаны раствором гексахлорплатиновой кислоты с последующим восстановлением платины в токе водорода. Методика приготовления описана в [4]. Содержание платины в катализаторе составило 0,9 об. %.

Данные по активности полученных образцов катализаторов в процессах окисления водорода и изотопного обмена водорода с водой в прямоточном контактном реакторе представлены в таблице 2.

Таблица 1. Особенности приготовления и основные параметры образцов носителя.

№ образца	$S_{уд}$, м ² /г	Пористость, %	$V_{пор}$, см ³ /г	$\langle d \rangle_{пор}$, Нм
1	117,3	53	1,12	38,4
2	124,9	55,6	1,25	40
3	125,8	54,1	1,17	37,4
4	122,4	58,4	1,4	45,8
5	118,6	58,3	1,49	47,1
6	129,3	58,7	1,42	44

Таблица 2. Активность полученных образцов в процессах окисления водорода (T=25°C) и изотопного обмена (T=60°C).

№ образца	Окисление водорода			КИО			
	$V_{кат}$, мл	$G_{возд}$, л/мин	$k_{ок}$, с ⁻¹	$V_{кат}$, мл	$t_{реакт}$, °C	G_{H_2} , л/ч	$k_{из}$, с ⁻¹
1	20	9	0,63	2-3	64	120	29,29
2			0,84				38,34
3			1,27				31,46
4			0,97				29,05
5			0,92				55,9
6			1,36				28,52

Из таблицы 2 видно, что при равных условиях протекания процессов наблюдается изменение каталитической активности. Так как содержание платины во всех образцах одинаково, можно сделать вывод о том, что заметное влияние на эффективность катализатора оказывает структура носителя, т.е., определив лимитирующую стадию процесса, можно сформулировать основные параметры при выборе подложки.

После анализа полученных данных была выявлена зависимость каталитической активности в процессе окисления водорода от удельной поверхности носителя (рис. 1), а также зависимость каталитической активности в процессе изотопного обмена водорода с парами воды от диаметра пор (рис. 2).

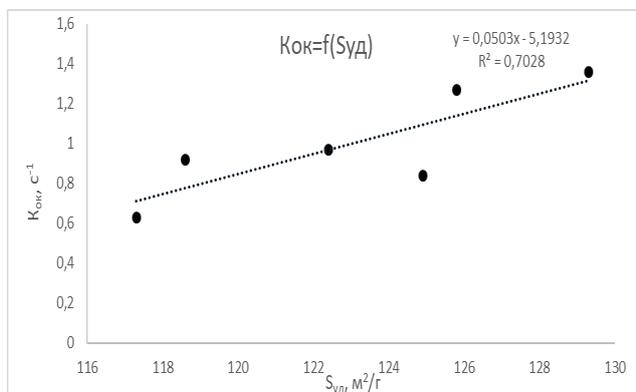


Рис. 1. Зависимость активности катализатора РХТУ-3СМ в процессе окисления водорода от удельной поверхности носителя

Процесс каталитического окисления водорода заключается в диффузии компонентов реакции к поверхности катализатора и обратная диффузия образовавшихся продуктов. Прежде, чем вступить в реакцию, компоненты адсорбируются на поверхности катализатора. В данном случае протекание реакции осложняется конкурирующей адсорбцией между водородом и парами воды на активных центрах. Как видно из данных, представленных на рисунке 1, при увеличении удельной площади поверхности носителя и, следовательно, его пористости, происходит рост каталитической активности. На основании этого можно предположить, что лимитирующей стадией процесса является внешняя диффузия. При увеличении удельной площади поверхности облегчается подвод реагирующих веществ и уменьшается влияние конкурирующей адсорбции [5].

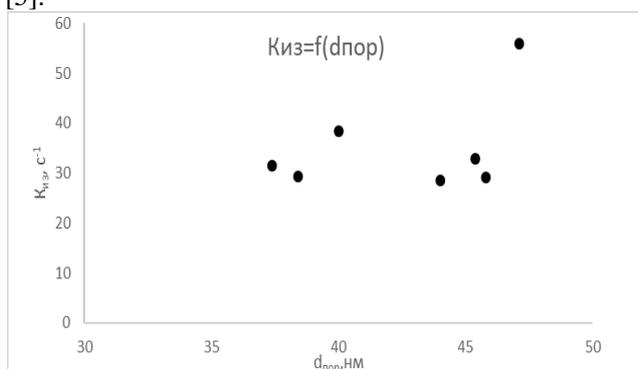


Рис. 2. Зависимость активности катализатора РХТУ-ЗСМ в процессе каталитического изотопного обмена от диаметра пор носителя

Из данных, представленных на рисунке 2, видно, что каталитическая активность в реакции изотопного обмена водорода возрастает при увеличении диаметра пор. Это свидетельствует о том, что каталитический изотопный обмен лимитируется скоростью диффузии в порах катализатора, т.е. концентрация продуктов реакции внутри пор значительно выше, чем на поверхности. Таким образом увеличение диаметра пор способствует интенсификации процесса. Однако заметный рост (приблизительно на 36%)

каталитической активности достигается только при увеличении среднего диаметра пор более 46 нм.

После исследования образцов катализатора на подложках с различной структурой можно сделать следующие выводы:

1) Изменение методики обработки подложки значительно влияет на изменение таких параметров, как диаметр пор и площадь удельной поверхности, что в свою очередь влияет на эффективность приготовленного на ее основе катализатора;

2) Выявлено, что при увеличении среднего диаметра пор более 46 нм наблюдается заметный рост каталитической активности в реакции изотопного обмена водорода;

3) Сравнение исследованных процессов показало, что оптимальной с точки зрения активности катализатора является разветвленная пористая структура зерен носителя, когда к крупным порам прилегает сеть мелких пор, создающих большую внутреннюю поверхность.

Список литературы

1. Букин А.Н., Розенкевич М.Б. Гидродинамика и массообмен в процессе изотопного обмена водорода с водой в присутствии гидрофобного катализатора Pt-Re // Успехи в химии и химической технологии. — 2011. — Т. 25, №. 7. — С. 45-50.

2. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А. [и др.] Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах – М.: ИздАТ, 2003. – С.376

3. Букин А.Н., Петрова В.И. Закономерности глубокого каталитического окисления водорода с использованием гидрофобного платинового катализатора // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: материалы школы конференции (Звенигород, октябрь 2011 г.), – С.353.

4. Никитин Д.М. Разработка способа приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: дис. КХН. – М., РХТУ, 2006, – С.152.

5. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика: научное издание – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010. – С. 504.

УДК 66.021.3

Викулов Д.Д., Воробьёв Е.И., Мосеева В.С., Селиваненко О.И., Букин А.Н.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СПИРАЛЬНО-ПРИЗМАТИЧЕСКОЙ НАСАДКИ ИЗ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОВОЛОКИ

Викулов Дмитрий Дмитриевич, обучающийся пятого курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Воробьёв Евгений Ильич, обучающийся пятого курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Мосеева Валерия Сергеевна, аспирант первого курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, email: blacklee@mail.ru;

Селиваненко Олег Игоревич, аспирант третьего курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики.

Букин Алексей Николаевич, к.т.н., с.н.с. кафедры технологии изотопов и водородной энергетики

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Произведена оптимизация метода обработки спирально-призматической насадки из алюминиевой проволоки с целью развития ее поверхности и сохранения механической прочности. Оптимальная концентрация раствора для травления и время обработки определено на основании полученных результатов по величине удерживающей способности.

Ключевые слова: контактные устройства; спирально призматическая насадка; методы обработки контактных устройств.

OPTIMIZATION OF THE METHOD OF TREATMENT OF ALUMINUM WIRE SPIRAL-PRISMATIC PACKING SURFACE

Vikulov D.D., Vorobyov Ye.I., Moseeva V.S., Selivanenko O.I., Bukin A.N.

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

Optimization of the method for treatment a spiral-prismatic packing from an aluminum wire is carried out to growth its surface and maintain its mechanical strength. The optimum concentration of treatment solution and the processing time are determined based on the obtained results in value of the retention capacity.

Keywords: contact devices, spiral-prismatic packing, methods of treatment of the contact device.

В ранее проведенных исследованиях было обнаружено, что спирально-призматическая насадка из алюминиевой проволоки может стать достойной альтернативой контактным устройствам из других материалов. Во-первых, алюминий обладает хорошей смачиваемостью из-за наличия на его поверхности оксидной пленки, во-вторых, такая насадка может использоваться в процессах с участием водорода, так как соединения алюминия устойчивы в данной среде, в отличие, например, от соединений меди [1]. Основной проблемой использования контактных устройств из алюминиевой проволоки является нестабильность ее поверхности после травления. Для обработки насадки используется раствор гидроксида калия. Таким образом, целью настоящей работы стал подбор оптимальных условий травления и концентрации раствора щелочи, при которых сохраняется механическая прочность алюминиевой насадки.

Стоит отметить, что основная задача любой (регулярной или нерегулярной – насыпной) насадки в разделительной установке заключается в создании необходимой для осуществления межфазного

массопереноса поверхности контакта фаз (жидкой и парогазовой, в частности). Характеристика насадки, ответственная за эффективность массообмена, – *удельная поверхность* – определяется суммарной площадью поверхности всех насадочных элементов в единице занимаемого насадкой объема аппарата. Другая характеристика – *доля свободного объема* – определяет пропускную способность насадки. Как правило, величины удельной поверхности и доли свободного объема находятся в обратной зависимости: чем выше массообменная характеристика (величина удельной поверхности), тем ниже пропускная способность насадки (доля свободного объема) и наоборот.

С данными характеристиками связаны ещё, по крайней мере, два параметра: величина *гидравлического сопротивления* насадочного слоя, определяемая падением давления парогазовой фазы на единицу высоты слоя, и величина *удерживающей способности*, определяемая объемом жидкости (в общем случае, объемами жидкости и пара), задерживающимся единицей объема насадки. Данные параметры определяют гидродинамику разделительного процесса в колонне.

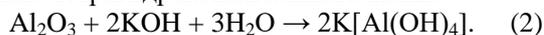
Величина общей удерживающей способности ΔH включает в себя две составляющие: статическую ΔH_c и динамическую ΔH_d удерживающие способности:

$$\Delta H = \Delta H_c + \Delta H_d. \quad (1)$$

Под статической задержкой понимают количество жидкости, удерживаемое на насадке капиллярными силами; динамическая составляющая задержки обусловлена количеством жидкости, движущейся по насадке при наличии противотока газа (пара). Динамическая задержка не зависит от материала насадки и определяется гидродинамическими условиями; статическая задержка зависит от формы и материала насадки и свойств орошающей жидкости [2].

Величина статической задержки, являющаяся определяющим параметром при выборе оптимальной концентрации гидроксида калия в настоящей работе, согласно [3] прямо пропорциональна величине удельной поверхности (величине массообменной характеристики), а та, в свою очередь, зависит от качества обработки (степени травления) поверхности насадочных элементов. В процессе травления на поверхности насадки возникают различные шероховатости, которые в случае гидрофильных материалов (к которым относится алюминий, в частности) приводят к улучшению смачиваемости [4]. Таким образом, чем больше дополнительных шероховатостей на поверхности гидрофильной насадки, тем лучше она смачивается и тем выше её удерживающая способность.

В щелочной среде оксидная пленка на поверхности алюминия переходит в растворимый комплекс тетрагидроксиалюмината калия:



Металлический алюминий без оксидной пленки быстро окисляется водой с образованием гидроксида алюминия, который, также вступая в реакцию со щелочью, переходит в раствор с образованием тетрагидроксиалюмината калия.



Так как данная реакция является обратимой, в растворе образуется свободный гидроксид алюминия, который кристаллизуется на алюминиевой проволоке, что и приводит к увеличению поверхности, а, следовательно, и к увеличению статической задержки.

Статическая задержка в настоящей работе определялась весовым методом, рассмотренным в работе [5]. Исследуется насадка СПН на основе алюминия с размерами элемента $6 \times 6 \times 0,8$ мм.

Таблица 1. Влияние концентрации раствора щёлочи на величину статической удерживающей способности алюминиевой СПН с размерами элемента $6 \times 6 \times 0,8$ мм.

Концентрация КОН, М	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Количество КОН на единицу объёма насадки, $10^3 \cdot \text{моль КОН/м}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	9,12	18,25	27,37	36,50	45,62
ΔH_c , %	3,71	3,87	5,85	4,80	4,17

(Время травления $\tau = 48$ ч, температура процесса $t = 65^\circ\text{C}$, объём насадки для измерения задержки $V_{\text{нас}} = 100$ мл)

Из представленных в таблице 1 данных видно, что максимальное значение величины статической задержки наблюдается при концентрации щелочи 0,03 М. При дальнейшем повышении концентрации КОН удерживающая способность насадки снижается. Реакция с увеличенным содержанием щелочи происходит интенсивнее, что приводит к нестабильности образовавшихся кристаллов гидроксида алюминия. Визуально можно заметить деструкцию поверхности и активное выделение пузырьков водорода, т.е. происходит дальнейшее нежелательное окисление металла и уже образовавшиеся на его поверхности кристаллы гидроксида алюминия отслаиваются.

Для уточнения полученных результатов было проведено исследование поверхности контактных устройств методом сканирующей электронной микроскопии (рис.1).

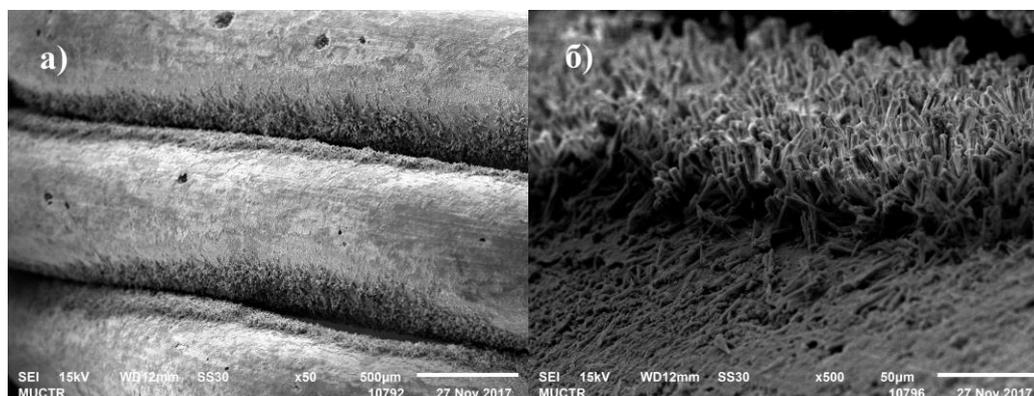


Рис. 1. Микрофотографии поверхности контактных устройств при обработке 0,03 М раствором КОН (а – $\times 50$ увеличение, б – $\times 500$);

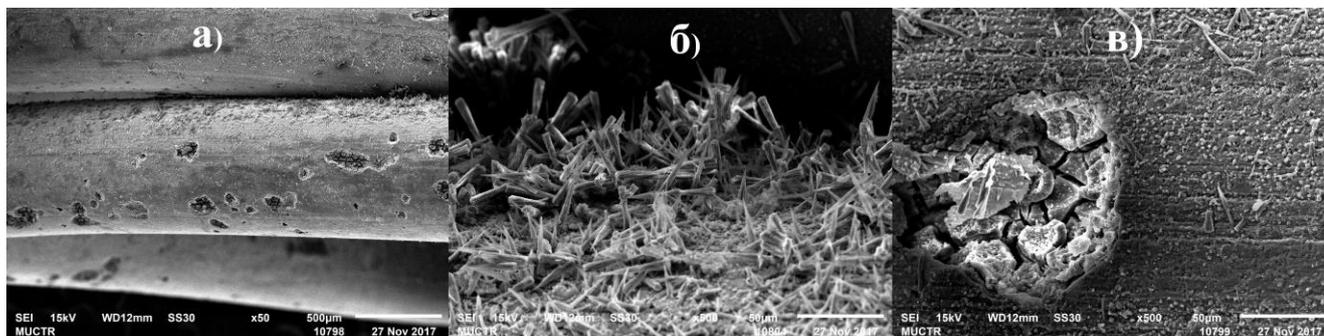


Рис. 2. Микрофотографии поверхности контактных устройств при обработке 0,04 М раствором КОН (а – $\times 50$ увеличение, б – $\times 500$, в – $\times 500$ вид сверху);

На микрофотографиях поверхности контактных устройств, обработанных раствором КОН с концентрацией 0,03 М (рис.1, а-б), при различных кратностях увеличения показано наиболее благоприятное с точки зрения массообменной эффективности состояние поверхности алюминиевой проволоки, составляющей насадочный элемент. Между витками контактного элемента (рис.1, а) при 50-кратном увеличении отчетливо видны образованные кристаллами $Al(OH)_3$ наросты. При 500-кратном увеличении (рис.1, б) наблюдается игольчатая структура данных кристаллов.

При переходе к более высокой концентрации щёлочи (рис.2, а-в) на витках наблюдаются заметные нарушения структуры (характерные кратеры). При увеличении в 500 раз (рис.1, б-в) становятся заметными дефекты структуры поверхности, а слой, образованный кристаллами $Al(OH)_3$, в этом случае менее устойчив.

Все образцы были многократно промыты водой. При этом наблюдалось значительное помутнение смыва, что свидетельствует о механической нестойкости гидроксидного слоя, полученного данным методом.

На основании полученных данных можно предположить, что:

1) обработка поверхности контактных элементов растворами КОН с концентрациями ниже 0,03 М нецелесообразна ввиду чрезвычайно низкой скорости образования $Al(OH)_3$ (то есть, для появления заметных количеств гидроксида алюминия на поверхности требуется проводить процесс травления более 48 часов);

2) при обработке поверхности контактных элементов растворами КОН с концентрациями выше 0,03÷0,04 М кинетика процесса разрушения поверхности ощутимо возрастает. Это приводит к увеличению количеств выделяемого водорода и турбулизации потока в реакционной зоне, что становится причиной снижения эффективности травления ввиду крайне неравномерной усадки и

вылета из зоны реакции образующихся кристаллов гидроксида алюминия.

Таким образом, максимальная эффективность процесса травления алюминиевой спирально-призматической насадки достигается при использовании раствора КОН с концентрацией 0,03 М. Стоит отметить, однако, тот факт, что, вероятнее всего, в условиях процесса разделения (ректификации воды, в частности) слой, образованный при травлении, будет постепенно деградировать (осыпаться). Необходимо дальнейшее совершенствование методики травления для стабилизации образующихся кристаллов гидроксида алюминия.

Авторы работы выражают благодарность Центру коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за проведенные исследования поверхности насадочных элементов и получению снимков алюминиевой проволоки на сканирующем электронном микроскопе.

Список литературы

1. Долженкова Т.Ю., Кузьмин Д.А., Мосеева В.С., Букин А.Н. Выбор материала насадки и способа запуска колонны при малых плотностях орошения // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т.31, №. 10. — С. 91-93.
2. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике: учебное пособие для вузов. — М.: ИздАТ, 2000. — С.344.
3. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. — Л.: Химия, 1974. — С.216.
4. Назаров В. В. Коллоидная химия: учебник для вузов. — М.: ДеЛи плюс, 2015. — С. 250.
5. Иванова А. С., Букин А. Н., Марунич С. А. Способы определения общей и динамической задержки в насадочных колоннах // Успехи в химии и химической технологии. — 2015. — Т. 29, №. 6. — С. 45-47.

УДК 621.039.322

Чеботов А.Ю., Герман М.Н., Маркова М.А., Растунова И.Л.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССООБМЕНА В КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ МЕМБРАННОГО ТИПА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: a.u.chobotov@gmail.com;

Герман Марина Николаевна, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий на их основе (ИФХ);

Маркова Мария Алексеевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий на их основе (ИФХ);

Растунова Ирина Леонидовна, к.т.н., доцент кафедры технология изотопов и водородной энергетики Института материалов современной энергетики и нанотехнологий на их основе (ИФХ)

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе представлены результаты сравнения экспериментальных массообменных характеристик для мембранных контактных устройств различного типа. Оценено влияние особенностей конструкции на эффективность процесса массопередачи в контактных устройствах мембранного типа.

Ключевые слова: контактное устройство мембранного типа (КУМТ), коэффициент массопередачи, детритизация, химический изотопный обмен (ХИО), система вода-водород.

RESEARCH OF THE DESIGN FEATURES INFLUENCE ON THE MASS TRANSFER EFFICIENCY IN MEMBRANE CONTACT DEVICES FOR THE WATER-HYDROGEN SYSTEM

Chebotov A. Yu., German M. N., Markova M. A., Rastunova I. L.

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

The work presents results of a comparison of experimental mass transfer characteristics for membrane contact devices of various types, and presents results of the mathematical calculation of mass transfer coefficient. The effect of design features on the efficiency of the mass transfer in the contact devices membrane type was found.

Key words: contact device membrane type, mass transfer coefficient, detritization, chemical isotope exchange, the water-hydrogen system.

Очистка от трития легководных отходов до уровня, позволяющего сбрасывать очищенный поток в окружающую среду при одновременном уменьшении объемов тритийсодержащих радиоактивных отходов, подлежащих захоронению, является важной международной экологической задачей. Одним из наиболее перспективных способов решения этой задачи является химический изотопный обмен (ХИО) между водой и молекулярным водородом [1].

В РХТУ имени Д.И. Менделеева для осуществления данного процесса было разработано контактное устройство мембранного типа (КУМТ) [2]. В этих контактных устройствах поток жидкой воды отделен от находящегося в парогазовом пространстве катализатора с помощью плоской мембраны, проницаемой для молекул воды (рис. 1а). Такая организация потоков дает возможность использовать для реализации процесса ХИО не гидрофобные по своей природе катализаторы, а также снимает необходимость вертикального расположения разделительных элементов на основе мембранных контактных устройств, вследствие чего появляется перспектива создания компактных установок детритизации воды. Ранее проведенные

исследования показали работоспособность КУМТ, поэтому работа по совершенствованию его конструкции является перспективной и актуальной. В работе [3] предложена новая конструкция контактного модуля мембранного типа (КУМТ-ТМ) с использованием трубчатых мембран, собранных в пучок из 9 штук (рис. 1б). Однако в ходе дальнейшего исследования таких контактных устройств было выявлено сильное неравномерное движение жидкости в сечении КУМТ. Для КУМТ с плоской мембраной такая неоднородность объясняется наличием застойных зон, для КУМТ с трубчатыми мембранами – неоднородностью в диаметре сечения мембранных трубок, и как следствие, неодинаковым гидравлическим сопротивлением трубок. Поскольку неоднородность в движении жидкости снижает эффективность разделения в контактном устройстве за счёт продольного перемешивания жидкости [4] была предложена конструкция КУМТ, обеспечивающая наиболее равномерную подачу жидкости по сечению контактного устройства (рис. 1в). Данная конструкция представляет собой спиралевидную трубчатую мембрану, помещенную в стеклянный корпус. Внутрь спирали помещен катализатор.

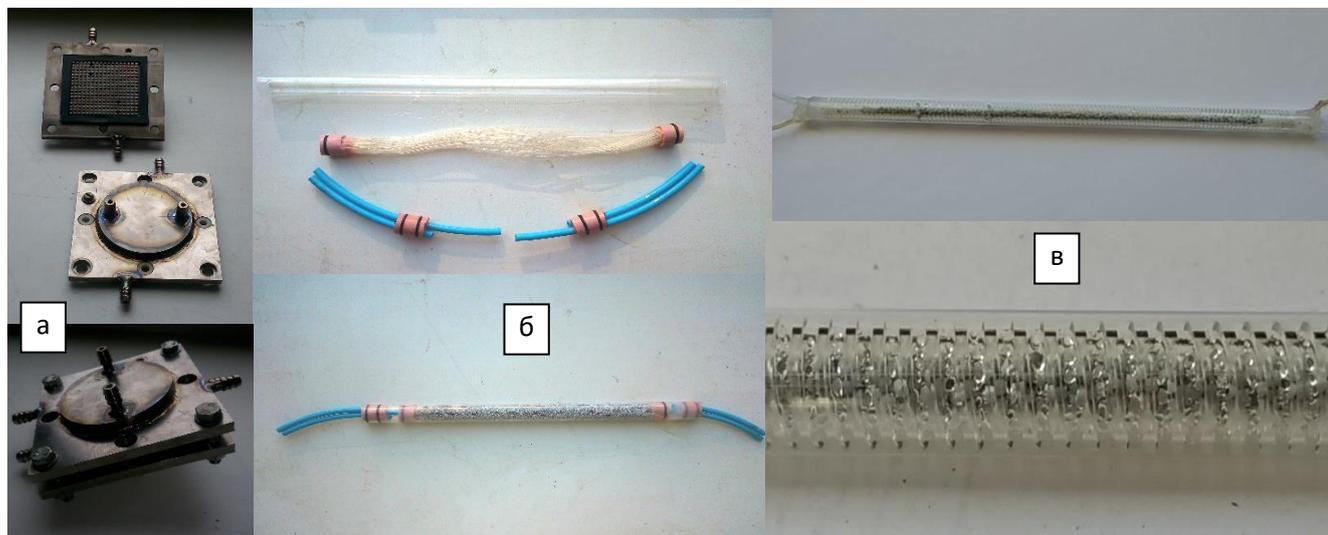


Рис. 1. Внешний вид КУМТ: а – с плоскими мембранами, б – с 10 трубчатыми мембранами, в – с 1 трубчатой мембраной

Исследование массообменных характеристик мембранных контактных устройств проводилось на установке с независимыми потоками. В парогазовое пространство контактного устройства подается поток электролитического водорода с тритиевой меткой ($\sim 10^6$ Ки/кг), предварительно насыщенный парами воды, выходящей из жидкостного пространства контактного устройства, при температуре эксперимента. В противоток пароводородной смеси подается поток воды природного изотопного состава. Входящие потоки, а также само мембранное контактное устройство термостатируются при температуре эксперимента. Для анализа отбираются пробы выходящей воды, конденсат воды из выходящего потока водорода, а также пробы входящего и выходящего водорода, предварительно переведенные в форму воды в пламенной горелке.

По результатам эксперимента рассчитывали следующие массообменные характеристики КУМТ:

- число теоретических ступеней разделения (N) осуществляли графоаналитическим способом по следующей формуле [3]:

$$N = \ln \frac{a_2}{a_1} / \ln \frac{\alpha}{\lambda} \quad (1)$$

где a_2 и a_1 – разность концентраций трития в водороде, лежащих на рабочей и равновесной линиях диаграммы Мак Кэба-Тиле, в сечениях подачи питающих потоков в контактное устройство ($a_2 > a_1$); α – коэффициент разделения ХИО в системе протий-тртий при рабочей температуре; λ – мольное отношение потоков водорода и воды;

- число единиц переноса (N_y):

$$N_y = N \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \cdot \ln \frac{\alpha}{\lambda}; \quad (2)$$

- коэффициент массопередачи (K_{oy}):

$$K_{oy} = \frac{G_{п-г} \cdot N_y}{S_M}, \quad (3)$$

где S_M – площадь мембраны в КУМТ;
 $G_{п-г}$ – поток паро-водородной смеси, рассчитанный теоретически для полного насыщения потока

водорода парами воды при температуре эксперимента. Также, исходя из свободного сечения КУМТ, рассчитывали линейную скорость парогазового потока ($v_{пр}$) внутри КУМТ.

Для создания новых конструкций мембранных модулей с трубчатыми мембранами (КУМТ-ТМ) были использованы трубчатые мембраны ТФ-4СК, имеющие состав и структуру, аналогичную плоским мембранам МФ-4СК. Данные мембраны были закуплены на предприятии ОАО «Пластполимер».

В таблице 1 представлены характеристики исследованных мембранных контактных устройств. В данной серии экспериментов использовали гидрофобный платиновый катализатор РХТУ-3СМ, производимый по разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева технологии [6].

Как видно из таблицы 1, площадь мембран для всех КУМТ является соизмеримой, однако за счёт конструктивных особенностей удалось снизить объём всего контактного устройства и объём использованного катализатора КУМТ-Х более чем в 4 раза. Для исследования массообменных характеристик контактных устройств была проведена серия экспериментов при различных потоках водорода (G_{H_2}), при соотношении потоков водорода и воды $\lambda=1$, температуре $T=333K$ и давлении $P = 0,1$ МПа. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Из представленных данных видно, что, несмотря на наибольшие значения скорости паро-газового потока для КУМТ-Х и наименьшее количество используемого катализатора, его массообменные характеристики остаются не ниже чем у классического контактного устройства. Вероятно, это объясняется тем, что при таких скоростях сильно уменьшаются диффузионные слои на поверхности мембраны и катализатора, что позволяет наиболее эффективно использовать их поверхность. Увеличения эффективности за счёт увеличения площади поверхности мембраны не наблюдается, что связано с конструктивной особенностью КУМТ-Х: паро-газовый поток проходит с одной стороны плотно скрученной мембранной спирали.

Таблица 1. Основные характеристики мембранных модулей

Характеристика	КУМТ	КУМТ-ТМ	КУМТ-Х
Мембрана	МФ-4СК	ТФ-4СК	ТФ-4СК
Толщина, мкм	230	150	150
Суммарная площадь поверхности мембран в КУМТ, см ²	42	53	68
Количество мембран, шт.	1	9	1
Длина КУМТ, см	6,5	21	21
Объем КУМТ, см ³	25	34	5,6
Объем жидкостного пространства, см ³	12,50	1,12	1,98
Объем катализатора в КУМТ, см ³	10,0	30,0	2,5

Таблица 2. Массообменные характеристики ХИО водорода с водой в КУМТ различных типов

	G _{H₂} , нл/ч	G _{пр} ·10 ⁶ , м ³ /с	v _{пр} , м/с	N	N _γ	K _{оγ} ·10 ³ , м/с
КУМТ	20	8,4	0,04	0,14	1,79	3,6
	40	16,9	0,08	0,10	1,36	5,4
	60	25,3	0,13	0,06	0,92	5,5
	80	33,7	0,17	0,06	0,85	6,8
	100	42,2	0,21	0,04	0,79	7,9
КУМТ-ТМ	20	8,43	0,12	0,93	1,90	3,00
	40	16,9	0,23	0,74	1,51	4,77
	60	25,3	0,35	0,76	1,55	7,34
	80	33,7	0,47	0,78	1,60	10,12
	100	42,2	0,58	0,72	1,47	11,57
КУМТ-Х	20	8,43	11,1	0,73	1,49	5,4
	40	16,9	22,2	0,52	1,06	7,4
	60	25,3	33,2	0,36	0,68	7,7
	80	33,7	44,2	0,26	0,54	7,9

Таким образом, в работе показано, что конструкция мембранных модулей влияет на эффективность массообмена в процессе химического изотопного обмена водорода с водой. Так же показана перспективность использования спиралевидных трубчатых мембран, однако для достижения наибольшей эффективности их использования необходимо совершенствовать конструкцию КУМТ.

Список литературы

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.

2. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2375107 Рос. Федерации. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.

3. Чеботов А.Ю., Соловьева М.Н., Растунова И.Л. Исследование влияния конструктивных особенностей на эффективность массообмена в контактных устройствах мембранного типа в системе вода-водород // Успехи в химии и химической технологии Т. XXIX 2015г. №6.

4. Броунштейн Б.И., Щеголев В.В. Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах. Л.: Химия, 1988.

5. 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.

6. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007.

УДК 66.661.935

Селиваненко О.И., Варезкин А.В.

РАЗРАБОТКА ФОРМОВОЧНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АСИММЕТРИЧНОЙ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ МЕМБРАНЫ В ВИДЕ ПОЛОГО ВОЛОКНА

Селиваненко Олег Игоревич, аспирант третьего курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики.

E-mail: selivanenko@gmail.com;

Варезкин Александр Владимирович, к.т.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В рамках данной работы были рассмотрены основные факторы, влияющие на технические характеристики мембранного волокна. Было показано влияние коэффициента взаимной диффузии растворителя и нерастворителя на селективный слой мембраны. Также были приведены результаты расчетов формовочной системы ПФО-растворитель-нерастворитель.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, мембраны в виде полого волокна, формовочная система.

DESIGNING OF THE SPINNING SYSTEM FOR THE MANUFACTURING OF ASSYMETRIC HOLLOW FIBER MEMBRANE FOR GAS SEPARATION

Selivanenko O.I., Varezhkin A.V.

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

The main factors affecting on the technical characteristics of the hollow fiber membrane were described. The influence of the coefficient of mutual diffusion of the solvent and non-solvent on the selective layer of the membrane was shown. In addition, we showed the results of the calculation of the spinning system PPO - solvent - non-solvent.

Keywords: membrane gas separation, hollow fiber membranes, spinning system.

Мембранные методы разделения интенсивно развиваются и находят применение в самых различных областях промышленности. Одно из наиболее традиционных применений мембранных технологий – опреснение воды, водоподготовка и очистка сточных вод. Уже в 80-х годах более половины пресной воды было получено с применением мембранных методов, причем производительность подобных установок достигает нескольких десятков тысяч кубических метров опресненной воды в сутки.

Давно стало понятно, что диапазон применения мембранных технологий выходит далеко за пределы очистки воды и водных растворов. Мембраны широко применяются в химической промышленности, биомедицине и т.д. Возможность мембранного разделения газообразных веществ была сформулирована более 160 лет назад, а именно в 1831 году, когда Митчелл установил, что мембрана из натурального каучука обладает различной газопроницаемостью по отношению к азоту и кислороду [1].

Развитие мембранных технологий для газоразделения определяется большим числом факторов, начиная от материала для мембраны и заканчивая условиями процесса. В наши дни наибольшую популярность в качестве мембранных материалов приобрели полимеры. Все они обладают различными характеристиками, которые так или

иначе определяют направление их применения в химической промышленности.

Применимость тех или иных мембран в процессах газоразделения во многом обусловлена двумя основными характеристиками:

- Проницаемость, то есть производительность единицы поверхности;
- Селективность или селективная проницаемость – отношение проницаемостей компонентов газовой смеси;

Соответственно, в идеальной ситуации мембраны, используемые в газоразделении, должны обладать максимально высокой проницаемостью и селективностью. Однако на практике эти две характеристики, как правило, имеют тенденцию к расхождению. То есть мембраны с большими значениями коэффициентов проницаемости в большинстве случаев имеют низкую селективность. И наоборот, мембраны, обладающие высоким коэффициентом селективности, обладают недостаточной производительностью.

Задачу повышения производительности можно решить, повысив поверхность разделения. С этой целью были разработаны мембраны в виде полого волокна. Это трубчатые мембраны толщиной 400-2000 микрон различной длины, толщина стенки которых обычно находится в диапазоне 150-500

микрон. Большое количество таких мембран в мембранном модуле позволяет повысить поверхность разделения в несколько раз. Кроме того, создание асимметричной газоразделительной мембраны, в которой тонкий селективный слой располагается на поверхности пористого материала, методом фазовой инверсии позволяет избежать необходимости наносить дополнительное покрытие на поверхность мембраны для повышения ее селективности, что существенно упрощает процесс производства.

Основной целью работы является определение наиболее важных факторов, которые необходимо учитывать при производстве полволоконной мембраны с селективностью близкой к собственной селективности полимера и максимально возможной производительностью.

В процессе фазовой инверсии молекулярный гомогенный однофазный раствор (Золь 1) переходит в гетерогенный раствор молекулярных агрегатов (Золь 2), представляющий собой две взамодиспергированные жидкие фазы, с последующим образованием геля. В результате технические характеристики мембраны, а именно селективность и проницаемость, определяются, в основном, структурой золь 2, которая, в свою очередь, зависит от состава раствора золь 1 и способа перехода раствора золь 1 в золь 2. Фазовый распад может протекать как по мгновенному, так и по запаздывающему механизмам. Мгновенный распад, как правило, приводит к образованию открытой структуры. Фазовый распад, вызванный диффузией, реализуется тремя способами:

- Осаждение в парах нерастворителя;
- Испарение с растворителя;
- Погружное осаждение в нерастворителе.

При формировании мембранного волокна сухокрым методом имеют место погружное осаждение

(во внутренней части волокна) и любой из трех процессов фазового распада с наружной стороны. Образование золь 2 происходит после выхода полимерного раствора из фильеры, но до достижения им поверхности жидкости ванны с нерастворителем (НР). Данный процесс представлен на Рисунке 1.

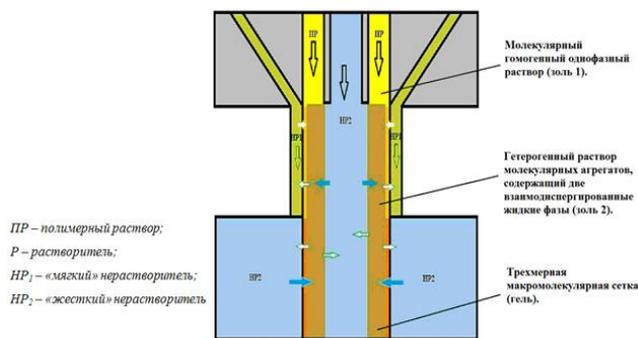


Рисунок 1. Схема процесса формирования структуры полволоконной мембраны в трехкамерной фильере.

При одинаковой скорости подачи волокна время прохождения полимером расстояния L определяется только вязкостью полимерного раствора, которая, в свою очередь, зависит от состава и температуры. Концентрирование полимера происходит на наружной стороне волокна, что приводит к образованию селективного слоя. Причем, чем быстрее осуществляется отток растворителя, тем тоньше образуемый селективный слой. Скорость оттока растворителя в среду (жидкую или газообразную) определяется коэффициентом диффузии. Было проведено определение зависимости селективности мембраны в системе кислород - азот от коэффициента диффузии растворителя в нерастворитель. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость селективности мембраны в системе O_2-N_2 от коэффициента диффузии.

№ п/п	Полимер	Растворитель	Нерастворитель	D (20С), $см^2/с$	Проницаемость, $л/(м^2*ч*атм)$	Селективность
1	ПФО	Хлороформ	Метанол	$2,1*10^{-5}$	$208±16$	$4,3±0,5$
2			Этанол	$1,3*10^{-5}$	$185±15$	$4,3±0,5$

Из представленных данных видно, что при большем коэффициенте диффузии фазовый распад протекает быстрее, в результате чего образуется более открытая структура стенки мембраны, что приводит к увеличению проницаемости. Таким образом, учет коэффициента взаимной диффузии компонентов формовочной системы позволяет существенно улучшать технические характеристики мембраны. Причем, данный подход может применяться к любой формовочной системе.

При выборе формовочной системы уделяется особое внимание подбору растворителя для получения гомогенного полимерного раствора. Этот выбор осуществляется путем сопоставления значений растворимости для полимера и

растворителя по уравнению Гильдебранда – Скетчарда [2]:

$$\Delta H_{см} = V_{см} \cdot (\delta_r - \delta_p) 2v_r v_p, \quad (1)$$

где $\Delta H_{см}$ – энтальпия смешения для раствора полимер-растворитель; $V_{см}$ – общий объем смеси; δ_r и δ_p – параметры растворимости Гильдебранда для растворителя и полимера; v_r и v_p – объемные доли растворителя и полимера в растворе.

Из уравнения (1) видно, что энтальпия будет равна нулю при минимальной разности между растворимостью полимера и растворителя, что соответствует идеальному раствору.

Подбор растворителя для формовочной системы с участием ПФО осуществлялся на основании данных о растворимости ПФО и растворителей, представленных в таблице 2.

Таблица 2. Подбор растворителя для ПФО

Вещество	ПФО	Н-метилпирролидон	Хлороформ	Трихлорэтилен
Растворимость, δ , (кал/см ³) ^{0,5}	10,8	11,4	9,05	9,2

Считается, что растворение полимера происходит, если разница в растворимостях полимера и растворителя по модулю не превышает 2 (кал/см³)^{0,5}. Поэтому на основании данных в таблице 2 можно сделать вывод, что все три растворителя могут быть использованы.

Аналогично были проведены расчеты по подбору растворителя для формовочной системы поликарбонат-растворитель-нерастворитель. Результаты расчетов приведены в таблице 4. Подбор нерастворителя не проводился.

При подборе нерастворителя принималось, что изменение концентрации растворителя в полимерном растворе обусловлено его

молекулярной диффузией в среду, а расчеты велись для системы хлороформ – азот.

Данные расчетов коэффициентов диффузии растворителя полимерного раствора в вещество коагуляционной ванны на основе корреляции Шейбеля [3] представлены в таблице 3.

$$D_{12} = \frac{KT}{\mu_2 V_1^{\frac{1}{3}}}; K = 8,2 \cdot 10^{-8} \left[1 + \left(\frac{3V_2}{V_1} \right)^{\frac{2}{3}} \right]$$

где D_{12} – коэффициент взаимной диффузии растворителя 1 в нерастворитель 2, см²/с;

μ_2 – вязкость нерастворителя, сПз;

V_i – мольный объем жидкости при нормальной температуре кипения.

Таблица 3. Результаты расчетов по подбору растворителя

Вещество	Поликарбонат	Этанол	Хлороформ	Вода
Растворимость, δ , (кал/см ³) ^{0,5}	9,8	11,6	9,08	21,17
Вещество	Н-метилперролидон	Глицерин	Этиленгликоль	Метанол
Растворимость, δ , (кал/см ³) ^{0,5}	11,29	14,87	14,71	12,91
Вещество	Диметилацетамид	Диоксолан	ДМСО	1-пентанол
Растворимость, δ , (кал/см ³) ^{0,5}	10,73	10,05	12,26	9,4

Таблица 4. Результаты расчетов коэффициента диффузии. Расчеты проведены для температуры 20°C.

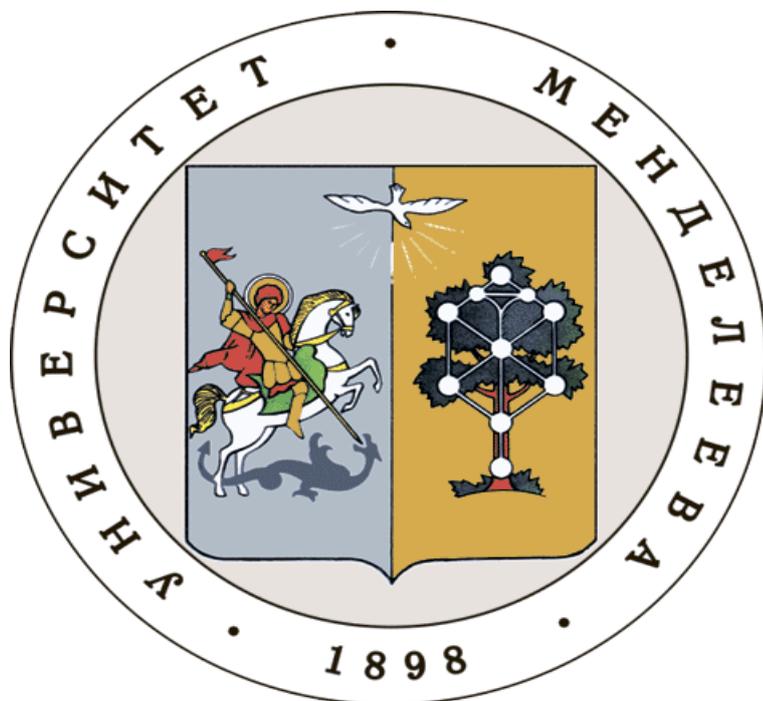
№	Растворитель		Коагулянт		Коэфф. диффузии D_{12} , см ² /с
1	Хлороформ	$CHCl_3$	Метанол	CH_3OH	$2,1 \cdot 10^{-5}$
			Этанол	C_2H_5OH	$1,3 \cdot 10^{-5}$
			Этиленгликоль	$C_2H_2(OH)_2$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
			Глицерин	$C_3H_5(OH)_3$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
2	Трихлорэтилен	C_2HCl_3	Метанол	CH_3OH	$1,9 \cdot 10^{-5}$
			Этанол	C_2H_5OH	$1,1 \cdot 10^{-5}$
			Этиленгликоль	$C_2H_2(OH)_2$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
			Глицерин	$C_3H_5(OH)_3$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
3	Н-метилпирролидон	C_5H_9NO	Этиленгликоль	$C_2H_2(OH)_2$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
			Вода	H_2O	$8,2 \cdot 10^{-6}$
			Глицерин	$C_3H_5(OH)_3$	$4,2 \cdot 10^{-6}$

Показано, удаление с поверхности полимерного раствора летучих растворителей будет происходить значительно быстрее, чем в случае мокрого осаждения, так как значение коэффициента диффузии хлороформа в воздухе на 4-5 порядков выше этого параметра в жидкости. С другой стороны, для случая мокрого формования, коэффициент диффузии во внешний осадитель при использовании высококипящих растворителей ниже. Важно отметить, что более низкое значение коэффициента диффузии позволяет более гибко регулировать параметры мембраны при ее формовании.

Список литературы

1. M. Pourafshari Chenar, M. Soltanieh, T. Matsuura b, A. Tabe-Mohammadib, C. Feng. Gas permeation properties of commercial polyphenylene oxide and Cardo-type polyimide hollow fiber membranes // From the Separation and Purification Technology journal, 51 (2006), 359-366
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. // Москва «Мир», 1999. – 514с.
3. Clausi D. T., Koros W. J. Formation of defect-free polyimide hollow fiber membranes for gas separations // Journal of Membrane Science. – 2000. – Т. 167. – №. 1. – С. 79-89

**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 XXXII

№ 9 (205)

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