

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

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

**Том XXXI**

**№ 10**

Москва  
2017

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 XXXI,  
У78 № 10 (191). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 105 с.

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

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2017», XXXI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», 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

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева, 2017

# Содержание

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

Зеленин П.Г., Милютин В.В., Тюпина Е.А. <b>СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ .....</b>	<b>7</b>
Пиллюшенко К.С., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Тюпина Е.А. <b>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНИЛНИТРАТА В АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ ПРИ УПАРИВАНИИ РАСТВОРОВ МИКРОВОЛНОВЫМ НАГРЕВОМ .....</b>	<b>10</b>
Андрющенко Н.Д., Мартыненко С.И., Сафонов А.В., Тюпина Е.А. <b>ПОВЕДЕНИЕ RED-OX ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ НА МАТЕРИАЛАХ ПРОНИЦАЕМЫХ БАРЬЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ МИКРООРГАНИЗМОВ.....</b>	<b>13</b>
Макаров А.В., Жаркова В.О., Ершова Я.Ю., Тюпина Е.А., Крупская В.В. <b>СОРБЦИЯ Sr-90 И Cs-137 НА МОНОКАТИОННЫХ ФОРМАХ БЕНТОНИТА ТАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ .....</b>	<b>16</b>
Прядко А.В., Жаркова В.О., Ершова Я.Ю., Тюпина Е.А., Крупская В.В. <b>СОРБЦИЯ Cs ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ НА ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТАХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ .....</b>	<b>19</b>
Каморный Д.А., Сафонов А.В., Тюпина Е.А., Герман К.Э. <b>МАТЕРИАЛЫ ЦЕМЕНТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ПЕРТЕХНЕТАТ-СОДЕРЖАЩИХ РАО .....</b>	<b>22</b>
Куликова С.А., Белова К.Ю., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. <b>ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ УРАН И ЛАНТАН .....</b>	<b>25</b>
Куликова С.А., Винокуров С.Е., Погодаев А.В. <b>ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.....</b>	<b>28</b>
Горшкова О.С., Шестаков И.А., Сазонов А.Б. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В ГИДРОКСИЛЬНЫХ И КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУППАХ .....</b>	<b>31</b>
Кондакова Ю.В., Шестаков И.А., Сазонов А.Б. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В АМИДАХ И АМИНОКИСЛОТАХ .....</b>	<b>34</b>

Ванин И.А., Касимов А.Т., Обручникова Я.А. <b>КИНЕТИКА СОРБЦИИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ .....</b>	<b>37</b>
Нагубнева М.И., Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П., Остропиков В.В. <b>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА КАК ОБЪЕКТ ЭКСПОРТНОГО КОНТРОЛЯ.....</b>	<b>40</b>
Корнев П.В., Жуков А.В., Чижевская С.В. <b>СИНТЕЗ <math>Li_4Ti_5O_{12}</math> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИТАНОВОГО ПРЕКУРСОРА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СОЛЕВОГО ГИДРОЛИЗА .....</b>	<b>43</b>
Нагубнева М.И., Исаченков М.В., Жуков А.В., Чижевская С.В. <b>ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ДОПИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ .....</b>	<b>46</b>
Поленов Г.Д., Жуков А.В., Чижевская С.В. <b>ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА В ОКСИД С ПОМОЩЬЮ КВАРЦА, МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО В ПРИСУТСТВИИ <math>Na_2CO_3</math> .....</b>	<b>49</b>
Пьяе Пьо, Жуков А.В., Чижевская С.В. <b>О ВЛИЯНИИ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛОВ <math>K_2ZrF_6</math> НА ГЕТЕРОФАЗНУЮ КОНВЕРСИЮ ЕГО В ГИДРОКСИД ЦИРКОНИЯ.....</b>	<b>52</b>
Пьяе Пьо, Жуков А.В., Чижевская С.В. <b>СИНТЕЗ МАЛОВОДНОГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ <math>ZrCl_4</math> .....</b>	<b>55</b>
Коротченко Е.В., Жуков А.В., Чижевская С.В. <b>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФТОРОЦИРКОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АММОНИЯ НА ГЕТЕРОФАЗНУЮ КОНВЕРСИЮ ИХ В ГИДРОКСИДЫ ЦИРКОНИЯ РАСТВОРОМ КОН.....</b>	<b>58</b>
Шулин С.С., Плетюхина Ю.В., Чижевская С.В., Галиева Ж.Н. <b>РАЗДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА СМЕСЯМИ ЭКСТРАГЕНТОВ CYANEX®572-ТБФ И VERSATIC 10-ТБФ ИЗ НИТРАТНЫХ СРЕД .....</b>	<b>61</b>
Евстигнеева А.Д., Жуков А.В., Чижевская С.В. <b>ВЛИЯНИЕ ФТОРИД-ИОНА НА СТАБИЛИЗАЦИЮ <math>t-ZrO_2</math>.....</b>	<b>64</b>
Вольф А.С., Абашев Л.М., Костикова Г.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. <b>ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ U(VI), Pu(IV) И Am(III) ИЗ КАРБОНАТНО- ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МТОА.....</b>	<b>67</b>
Поляков С.А., Абашев Л.М., Костикова Г.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. <b>ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ U(VI), Pu(IV) И Am(III) ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МТОА .....</b>	<b>70</b>
Поляков С.А., Вольф А.С., Костикова Г.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М. <b>ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ <math>PuO_2</math> В КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ .....</b>	<b>73</b>

Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Веселова О.А., Трошкина И.Д. <b>СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.....</b>	<b>76</b>
Пьяе Пьо Аунг, Вацура Ф.Я., Трошкина И.Д. <b>ДИНАМИКА ДЕСОРБЦИИ СКАНДИЯ ИЗ ИМПРЕГНАТА, СОДЕРЖАЩЕГО ДИ-2- ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ .....</b>	<b>79</b>
Скорик Д.В., Важенков М.В. <b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНАТНОЙ ВОЛОКСИДАЦИИ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА ПРИМЕРЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА И РУТЕНИЯ .....</b>	<b>82</b>
Иванов П.И., Курбатова М.В. <b>СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА «БОРНАЯ КИСЛОТА – КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА – ТРИОКТИЛАМИН» В ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА .....</b>	<b>85</b>
Чеботов А.Ю., Иванов В.Ю., Гизатуллин Т.Т., Растунова И.Л. <b>ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА-УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ В КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ МЕМБРАННОГО ТИПА.....</b>	<b>88</b>
Долженкова Т.Ю., Кузьмин Д.А., Мосеева В.С., Букин А.Н. <b>ВЫБОР МАТЕРИАЛА НАСАДКИ И СПОСОБА ЗАПУСКА КОЛОННЫ ПРИ МАЛЫХ ПЛОТНОСТЯХ ОРОШЕНИЯ.....</b>	<b>91</b>
Разумовский Г.Н., Селиваненко И.Л. <b>МАСШТАБНЫЙ ФАКТОР ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ИЗОТОПОВ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ В КОЛОННАХ ДИАМЕТРОМ ДО 300 ММ.....</b>	<b>94</b>
Сидоранова Е.А., Иванова Н.А, Иванов П.И., Пак Ю.С. <b>ВЛИЯНИЕ МЕТОДА МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОФОБНОГО Pt-КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА.....</b>	<b>97</b>
Орлов М.О, Свержевский Р.В., Одинцов А.А., Боева О.А. <b>КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, НАНЕСЁННЫЕ НА ОКСИД ТИТАНА, В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА.....</b>	<b>100</b>
Свержевский Р.В., Орлов М.О., Одинцов А.А., Боева О.А. <b>ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ОКСИДА ГАДОЛИНИЯ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ОКСИДЕ ГАДОЛИНИЯ .....</b>	<b>102</b>

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

УДК 621.039.7

Зеленин П.Г., Милютин В.В., Тюпина Е.А.

## СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ

**Зеленин Петр Григорьевич**, студент 4 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии,  
e-mail: zedsise.zs@icloud.com

**Тюпина Екатерина Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Милютин Виталий Витальевич**, д.х.н., заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов,  
ФАСО России ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*В работе было синтезировано несколько образцов мелкодисперсных композиционных ферроцианидных сорбентов и проведено исследование их сорбционных свойств. Показано, что наибольшей селективностью обладает сорбент, содержащий в своём составе стабильный цезий, значение коэффициента распределения  $K_d$  для которого в сильнощелочном растворе оказалось на два порядка выше, чем для остальных. Проведено испытание для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из модельного раствора кубового остатка АЭС и из одномолярного раствора нитрата натрия. Показано, что растворение сорбента значительно уменьшает значения коэффициентов распределения  $K_d$  и очистки  $K_{оч}$  для малых навесок. Проведено сравнение сорбционных свойств сорбента на основе ферроцианида никеля-цезия на диатомите с опытно-промышленным образцом сорбента Термоксид-35 в растворах органических солей натрия. Продемонстрировано, что сорбент, модифицированный цезием, проявляет лучшие характеристики по отношению к извлечению  $^{137}\text{Cs}$ .*

**Ключевые слова:** сорбция, ферроцианидные сорбенты, цезий, коэффициент очистки, Термоксид-35, селективность.

## SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES OF FINE FERROCYANIDE SORBENTS

Zelenin P.G., Tyupina E.A., Milyutin V. V.\*

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

\*FASO of Russia FGBUN Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry. A. N. Frumkin of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*During the research, several samples of fine composite ferrocyanide sorbents were synthesized and their sorption properties were analyzed. As a result, the sorbent with stable caesium in its composition exhibits greater selectivity towards caesium radionuclides. The value of its partition coefficient in strongly alkaline solution resulted to be three orders of magnitude higher than the others. A test was made to extract  $^{137}\text{Cs}$  from standard test solution of the residuum of a nuclear power station and from the solution with 1 mole per liter of sodium nitrat. Based on the results, the dissolution of the sorbent reduces the values of partition and decontamination coefficients for/in/with the application of small samples. The sorption properties of the sorbent with ferrocyanide nickel-caesium basis on the diatomite were compared with synthesized samples of the sorbent with Termoksid-35. The sorbent modified by stable caesium exhibits the better sorption properties towards caesium radionuclides.*

**Keywords:** ferrocyanide sorbents; cesium; the decontamination factor, Termoksid-35, selectivity, highly concentrated saline solution.

При обработке ЖРО наибольшую трудность представляет обращение с высокосолевыми отходами, которыми, в частности, являются кубовые остатки выпарных установок АЭС. Эти растворы с солесодержанием до 400 г/л содержат, помимо растворённых неорганических солей, масла, нерастворимые коллоиды, взвеси, органические поверхностно-активные и комплексообразующие вещества. Активность кубовых остатков в основном (до 95%) обусловлена долгоживущими радионуклидами  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . Поэтому главной задачей при переработке ЖРО является извлечение радионуклидов цезия.

В нашей работе исследуется селективное извлечение радионуклидов цезия из высокосолевых растворов мелкодисперсными композитными ферроцианидными сорбентами.

### Экспериментальная часть

В опытах исследовались синтезированные композиционные сорбенты на основе ферроцианида никеля-калия (ФНД-К), цезия (ФНД-Ц) и рубидия (ФНД-Р), содержащие диатомит в качестве носителя. Сорбенты были получены путем осаждения ферроцианида никеля-калия, никеля-цезия и никеля-рубидия соответственно в присутствии носителя – диатомита. Для получения сравнительных характеристик исследуемых образцов в работе

использовали также сорбент Термоксид-35 – сферогранулированный сорбент на основе ферроцианида никеля-калия, содержащий в качестве носителя гидратированные диоксиды титана и циркония, выпускающийся в опытно-промышленном масштабе научно-производственной фирмой «Термоксид» в г. Заречный Свердловской области в соответствии с ТУ 6200-305-12342266-98.

Испытания сорбционных характеристик полученного сорбента по отношению к радионуклиду  $^{137}\text{Cs}$  проводили в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой 0,05 г с 20 см<sup>3</sup> жидкой фазы в течение 24 часов. В качестве жидкой фазы использовали модельные растворы, содержащие:

- переменные количества  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaOH}$ . Сумма  $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH} = \text{const} = 3,5$  моль/л.;
- постоянные количества 3,5М  $\text{NaNO}_3$  и 0,01М  $\text{NaOH}$  с добавлением разных количеств Трилона Б (динатриевой соли ЭДТА);
- постоянные количества 3,5М  $\text{NaNO}_3$  и 0,01М  $\text{NaOH}$  с добавлением разных количеств оксалата натрия;
- модельный раствор кубового остатка ВВЭР, г/дм<sup>3</sup>:  $\text{NaNO}_3$  - 146;  $\text{KNO}_3$  - 14,1; бораты – 100 (в пересчете на  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), pH=12,0;
- постоянное количество 1М  $\text{NaNO}_3$  и переменная навеска воздушно-сухого сорбента от 0,2 до 0,02 граммов.

Перед началом экспериментов в модельные растворы вносили метку радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  (без носителя) в количестве около  $10^5$  Бк/дм<sup>3</sup>. После окончания перемешивания жидкую и твердую фазы разделяли путем фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате удельную активность радионуклида  $^{137}\text{Cs}$ .

По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \cdot \frac{V_p}{m_c}$$

где,  $A_0$ ,  $A_p$  – соответственно исходная и равновесная удельная активность радионуклида  $^{137}\text{Cs}$ , Бк/дм<sup>3</sup>;

$V_p$  – объем жидкой фазы, см<sup>3</sup>;

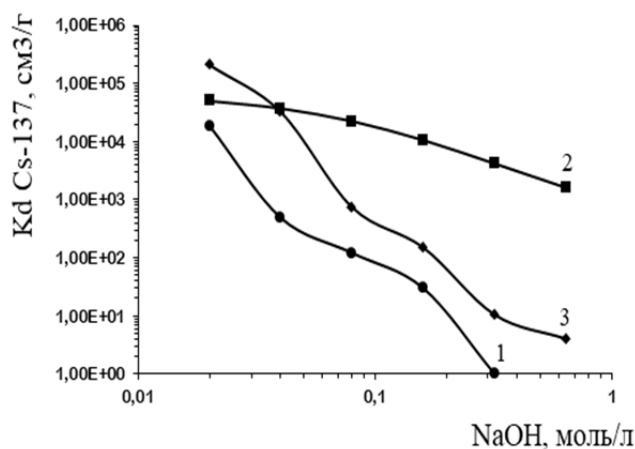
$m_c$  – масса сорбента, г.

Удельную активность радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  в растворе определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва).

#### Результаты и обсуждение

Зависимость коэффициентов распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  от концентраций  $\text{NaOH}$  приведена на рис.1.

Полученные результаты указывают на то, что наибольшей сорбционной способностью и устойчивостью в сильнощелочных растворах обладает образец ФНД-Ц, поэтому в следующих опытах использовали только его.



1 – ФНД; 2 – ФНД-Ц; 3 – ФНД-Р  
NaOH + NaNO<sub>3</sub> = const = 3,5 моль/л

Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  от концентрации  $\text{NaOH}$

Зависимость коэффициентов распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  и коэффициента очистки ( $K_{оч}$ ) от массы навески сорбента в модельном растворе ВВЭР и в растворе 1М  $\text{NaNO}_3$  приведены на рис. 2.

Как видно, раствор нитрата натрия не оказывает значительного влияния на коэффициент распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$ , в то время, как в модельном растворе кубового остатка ВВЭР коэффициент распределения уменьшается на порядок, что связано с большим влиянием растворения сорбента в растворе при маленькой массе навески. Тоже самое можно сказать о влиянии массы навески на коэффициент очистки: с уменьшением массы навески коэффициент очистки уменьшается, т.к. меньшее количество сорбента вступает во взаимодействие с извлекаемым радионуклидом, но в модельном растворе кубового остатка ВВЭР он в среднем на 300–400 пунктов ниже за счёт большего влияния растворения сорбента в растворе.

Зависимости коэффициентов распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  от концентрации динатриевой соли ЭДТА (Трилон Б) и оксалата натрия отображены на рис. 3.

Представленные результаты показывают, что мелкодисперсный ферроцианидный сорбент типа ФНД-Ц извлекает  $^{137}\text{Cs}$  из растворов органических солей натрия лучше, чем опытно-промышленный сорбент Термоксид-35.



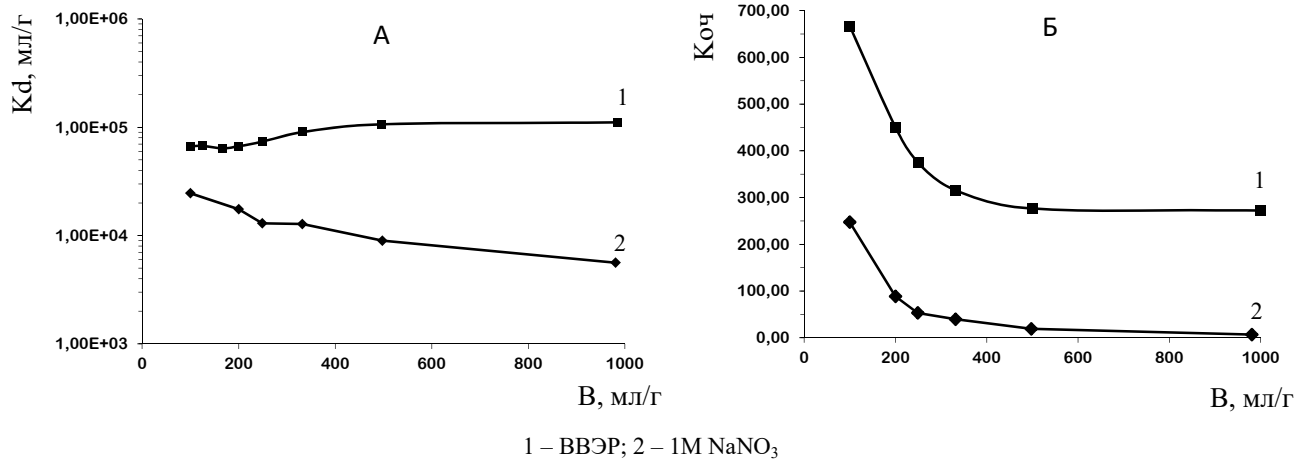


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения (А) и коэффициента очистки (Б) <sup>137</sup>Cs от приведённой к объёму анализируемой пробы массы навески сорбента в модельном растворе

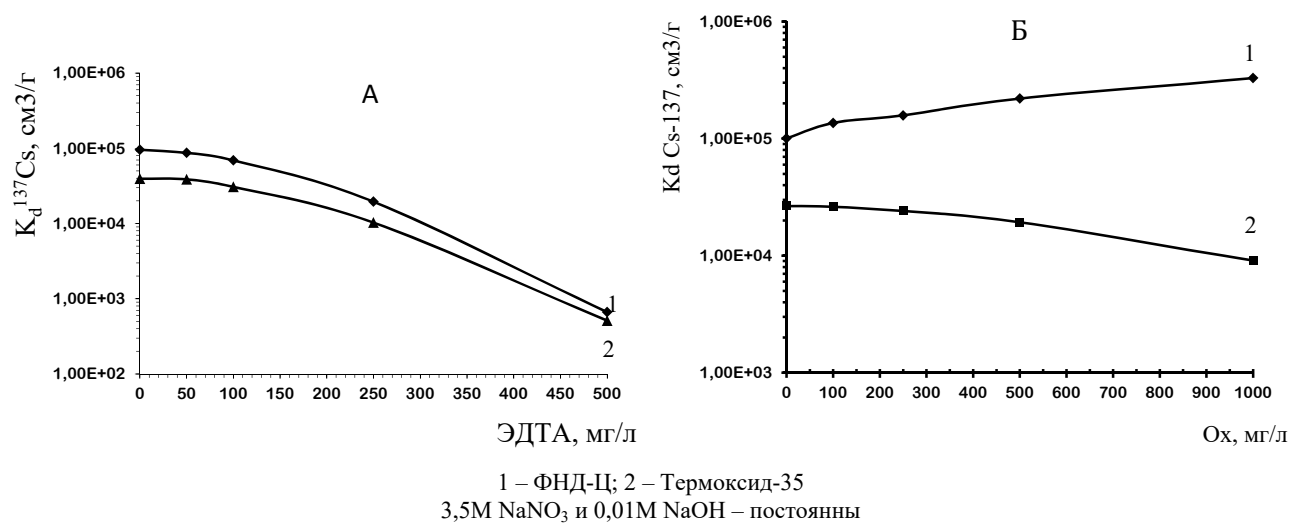


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения (Kd) <sup>137</sup>Cs от концентрации ЭДТА (А) и оксалат-иона (Б) на различных образцах мелкодисперсных ферроцианидных сорбентов

### Выводы

- Введение стабильного цезия в состав мелкодисперсных ферроцианидных сорбентов резко увеличивает их сорбционную способность по отношению <sup>137</sup>Cs в сильнощелочных средах;
- Растворение в высокосолевых растворах оказывает значительное влияние на сорбционные характеристики при извлечении цезия малым количеством сорбента;
- Модифицированный стабильным цезием сорбент ФНД-Ц продемонстрировал лучшие показатели коэффициентов распределения и очистки по сравнению с Термоксидом-35.

### Список литературы

1. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 366 с.

2. Милютин В.В., Гелис В.М., Клиндухов В.Г., Обручиков А.В. Исследование соосаждения микроколичеств Cs с ферроцианидами различных металлов // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 5. С. 444-445.

3. Милютин В.В., Михеев С.В., Гелис В.М., Кононенко О.А. Соосаждение микроколичеств цезия с осадками ферроцианидов переходных металлов в щелочных средах. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 258-260.

4. Корчагин Ю.П. Исследование и применение селективных неорганических сорбентов для совершенствования систем переработки жидких радиоактивных отходов АЭС. // Автореферат дис... канд. техн. наук.–М. 1999. С. 24.

УДК 546.791.6-381

Пилушенко К.С., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Тюпина Е.А.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНИЛНИТРАТА В АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ ПРИ УПАРИВАНИИ РАСТВОРОВ МИКРОВОЛНОВЫМ НАГРЕВОМ

**Пилушенко Константин Сергеевич**, студент 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: kostjt@mail.ru;

**Тюпина Екатерина Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Куляко Юрий Михайлович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник радиохимической лаборатории;

**Трофимов Трофим Иванович**, научный сотрудник радиохимической лаборатории;

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

*Использование микроволнового излучения набирает все большую популярность во всех областях химии, в том числе и в радиохимии. В настоящей работе исследовано взаимодействие уранилнитрата в азотнокислом растворе с органическими восстановителями, содержащими аминокруппы, при упаривании модельных растворов-реэкстрактов при помощи микроволнового нагрева, с получением концентрата урана.*

**Ключевые слова:** уранилнитрат, диоксид урана, ацетгидраксамовая кислота, микроволновый нагрев, денитрация.

## INTERACTION OF URANINLNIRATATE IN NITRIC ACID SOLUTION WITH ORGANIC REDUCING AGENTS DURING EVAPORATION OF SOLVENTS BY MICROWAVE HEATING

Pilyushenko K.S, Kulyako Yu.M.\* , Trofimov T.I.\* , Tyupina E.A.

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

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

*The use of microwave radiation is of increasing interest in all fields of chemistry, including radiochemistry. In this work, the interaction of uranyl nitrate in nitric acid solution with organic reducing agents containing amino groups was studied during evaporation of model solutions-reextracts by means of microwave heating to obtain an uranium concentrate.*

**Key words:** uranyl nitrate, uranium dioxide, acetohydroxamic acid, microwave heating, denitration.

На заключительных стадиях PUREX-процесса, уран в растворах-реэкстрактах находится в виде уранилнитрата. С целью превращения уранилнитрата в диоксид урана, осаждают диуранат или уранилтрикарбонат аммония (АДУ- и АУК-процессы), с последующим их прокаливанием до  $UO_2$  [1,2]. Недостатками этого процесса является большое количество маточных растворов, которые содержат десятки мг/л урана, и нуждаются в захоронении. К недостаткам так же можно отнести значительное энергопотребление и медленную скорость процесса при прокаливании диуранатов аммония в печи сопротивления, сначала до  $U_3O_8$  на воздухе при температуре  $\sim 500^\circ C$ , а затем в восстановительной атмосфере при температуре  $\sim 800^\circ C$  [2]. Более перспективным является реагентный метод превращения уранилнитрата в диоксид урана в растворе, с разрушением и удалением нитрат-ионов. Отсюда появляется понятие "денитрация".

Разрабатываются методы прямой денитрации с использованием микроволнового излучения [3-5]. Микроволновое излучение (МВИ) обладает рядом уникальных преимуществ по сравнению с печью конвективного нагревания, такими как бесконтактность, селективность, однородность

нагрева, а так же ускорение процесса и меньшее энергопотребление. В последнее время микроволновый нагрев все большее применение находит в радиохимии [6-9].

Целесообразным является совместное применение реагентной денитрации и использование микроволнового нагрева для получения  $UO_2$ . В данной работе изучено восстановление U(VI) в виде уранилнитрата в азотнокислом растворе до U(IV) в виде гидратированного диоксида урана  $UO_2 \cdot nH_2O$ . Изучена термическая денитрация уранилнитрата в азотнокислом растворе в присутствии ацетгидраксамовой кислоты (АГК) с использованием микроволнового излучения.

### Экспериментальная часть

В настоящее время для централизованного завода ПЯТЦ на СХК создается технология переработки ОЯТ РБН. В этой связи, ФГУП НПО «Радиевый институт» предложил для восстановительной реэкстракции Pu(IV) и Np(VI) до Pu(III) и Np(V) из органической фазы (30 об.% ТБФ в *n*-додекане), использовать растворы с  $[HNO_3] \leq 0,6$ , содержащие ацетгидраксамовую кислоту и нитрат гидразина, продукты их окислительно-восстановительного взаимодействия с кислотой и актинидами. В связи с этим, объектом изучения

являлся модельный раствор-реэкстракт с составом приведенным в таблице 1.

Таблица 1. Состав модельного реэкстракта

Состав и концентрации модельного раствора-реэкстракта			
[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	[U], г/л	[АГК], г/л	[N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ], г/л
0,6	50	15	40

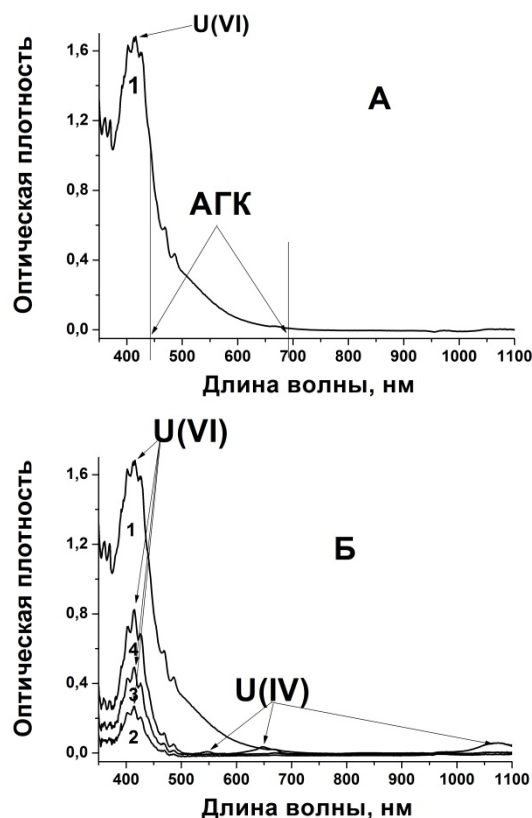
Было приготовлено два одинаковых раствора для параллельного проведения двух опытов. Раствор 1, был оставлен без термического нагрева на длительный срок, чтобы рассмотреть поведение уранилнитрата в азотнокислом растворе в присутствии органических восстановителей. Раствор 2 подвергали микроволновому излучению, с целью изучить процессы упаривания водного раствора и последующей термической денитрации. Экспериментальные процедуры выполняли в модернизированной СВЧ-печи SAMSUNG MW-73 VR (объем 20 л, мощность микроволн 800 Вт, частота излучения 2450 МГц). Устройством печи была предусмотрена возможность включать магнетрон на промежутки времени разной длительности, обеспечивая тем самым подачу излучения при условных величинах мощности от 100 до 600 Вт в рабочую камеру печи.

Модельный раствор помещали в кварцевый сосуд объемом 50 мл. Для визуального контроля за ходом упаривания жидкости на наружной поверхности кварцевой ячейки имелись метки, соответствующие объемам раствора в 50, 25, 10 и 5 мл. В широкую горловину сосуда вставляли тефлоновую пробку с 3-мя отверстиями, через которую проходили две тефлоновых трубки. Третье отверстие с завинчивающейся заглушкой использовали для подачи в систему необходимых реагентов. Одну трубку соединяли через склянку Тищенко с ловушкой и гидрозатвором для сбора конденсата и улавливания газов, образующихся в процессе денитрации. Вторую - соединяли с баллоном с газовой смесью Ar+10% H<sub>2</sub> для создания, при необходимости, в системе восстановительной атмосферы. Процесс упаривания вели при мощности микроволн 800 Вт. При осуществлении непрерывного МВ-упаривания водный раствор в 50 мл испарялся примерно за 5 мин.. Концентрация урана в растворах упаренных до 10, 5 и 2 мл определялось при помощи радиометрии на α-спектрометре Alpha Analyst (Canberra, США). Спектрофотометрические измерения выполняли на спектрофотометре Unicam UV-340. Для контроля pH использовали комбинированный стеклянный электрод (Hanna Instrument HI 931400), калиброванный по буферным pH-стандартам (pH 1–13, Merck).

#### Результаты и обсуждение

В ходе упаривания модельного раствора-реэкстракта под действием микроволнового излучения, отбирались и анализировались пробы,

для изучения изменения степени окисления урана, результаты представлены на рисунке 1.



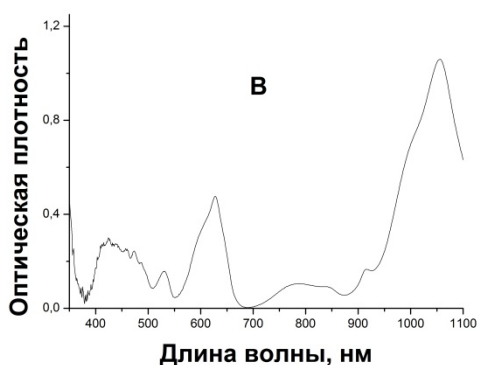
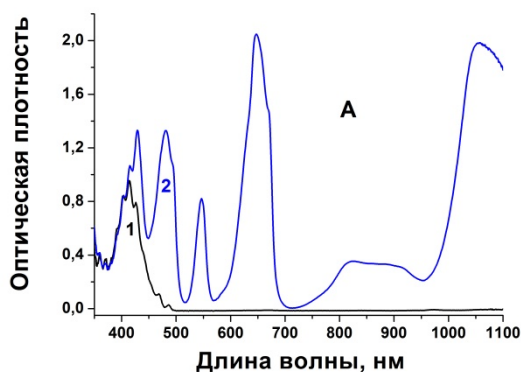
Спектры раствора [HNO<sub>3</sub>]=0,6 моль/л, содержащий 50 г/л U, 15 г/л АГК и 40 г/л нитрат гидразина N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> (А, раствор 1) и спектры раствора 1, упаренного до 10 мл (Б, спектр 2), до 5 мл (Б, спектр 3), до 2 мл (Б, спектр 4)

Рис. 1. Спектры фотопоглощения исходного раствора (А) и в процессе упаривания (Б)

В спектре на рисунке 1 (А) виден только U(VI), полоса поглощения которого уширяется при длине волн от 450 до 700 нм при внесении в раствор АГК. По ходу упаривания раствора полоса U(VI) обретает обычный вид (спектры 2 и 3, рисунок 1(Б)). Наблюдаемые изменения в спектре объясняются протекающим в растворе взаимодействием между АГК и ураном. При объеме упаренного раствора, равного 2 мл, в котором концентрация азотной кислоты равна 2,6 моль/л, в спектре появляются полосы поглощения, характерные для U(IV) при 550, 650 и 1100 нм (рисунок 1(Б), спектр 4). Это однозначно свидетельствует о восстановительном переходе U(VI) до U(IV).

После упаривания раствора до объема в 1 мл, он представлял собой мутную суспензию мутно-желтого цвета, в которой происходило интенсивное газообразование. Из жидкой и твердой фаз этой суспензии были взяты пробы. Аликвоту центрифугированной жидкости разбавляли водой и записывали спектр раствора (спектр 1 на рисунке 2(А)), который показал, что в растворе присутствует только U(VI). Измерив pH разбавленного раствора, нашли, что содержание кислоты в жидкой фазе суспензии равно 4,8 моль/л. Твердая фаза, содержащаяся в суспензии легко растворялась в

воде, спектр раствора показан на рисунке 2 (спектр 2). Как видно в твёрдой фазе суспензии, в отличие от жидкой, уран находится в состоянии окисления  $U^{4+}$  с небольшой примесью  $U(VI)$ . Вероятной причиной образования взвеси твёрдой фазы в жидкости при упаривании раствора, является восстановление  $U(VI)$  до  $U(IV)$  в присутствии АГК и нитрата гидразина с образованием комплекса  $U(IV)$  с АГК, который мало растворим при содержании кислоты в растворе 4,8 моль/л. Дальнейший нагрев, приводит к полному испарению жидкости и образованию твёрдой фазы, которая при воздействии микроволнового излучения разогревается до температуры порядка  $1200^{\circ}C$ , таким образом нагрев проводился в атмосфере  $Ar+H_2$  в течении 10 минут. Из полученного твёрдого остатка (на вид порошок коричневого цвета), была взята проба и растворена в смеси кислот 6М  $HCl+0,1M HF$ , после чего был записан спектр полученного раствора, который представлен на рисунке 2(B). Анализ твёрдого остатка после нагрева показал, что имеются две характерных для  $U(IV)$  полосы при 628 и 1030 нм, и практически отсутствуют полосы поглощения характерные для  $U(VI)$ , вследствие чего, можно утверждать, что под действием микроволнового нагрева в восстановительной атмосфере происходит полное восстановление  $U(VI)$  до  $U(IV)$  в виде  $UO_2$ .



(А)-Спектры: (1) – жидкая фаза суспензии; (2) – водный раствор твёрдой фазы суспензии. (В) – твёрдый остаток.

Рис. 2. Спектры фотопоглощения образовавшихся продуктов

Раствор 2 находился без термического воздействия в течении трех месяцев, в результате было замечено медленное восстановление  $U(VI)$ , находящегося в растворе в виде нитратного

комплекса, с ацетгидроксамовой кислотой до  $U(IV)$ , образующего чёрный гидратированный диоксид урана  $UO_2 \cdot nH_2O$ . Это соединение образуется в форме очень мелких частиц, которые не оседают на дно, как этого следовало бы ожидать, а равномерно сорбируются, за счёт электростатического притяжения, по всей внутренней поверхности колбы. Связь с поверхностью стекла прочная. Анализ полученного продукта свидетельствует о частичном восстановлении  $U(VI)$  до  $U(IV)$ , таким образом было доказано выше изложенное предположение об образовании  $U(IV)$  с АГК.

#### Закключение

Экспериментальное исследование процессов происходящих в реакторах показало, что при упаривании реактора в нём наблюдается частичное восстановление  $U(VI)$  до  $U(IV)$  в результате взаимодействия урана(VI) с АГК и нитратом гидразина. Устранение маточного раствора отгонкой паров воды и летучих продуктов с применением МВИ эффективно и целесообразно, так как с парами воды будет частично отгоняться и азотная кислота. В кислом водном конденсате будет отсутствовать уран, так как 100% его количества остаётся в виде концентрата (плава) нитрата уранила. Обнаружен процесс восстановления  $U(VI)$  до  $U(IV)$ , происходящий при упаривании азотнокислого модельного реактора в присутствии АГК с нитратом гидразина с образованием комплексов  $U(IV)$ . Таким образом установлена целесообразность и эффективность применения МВ излучения для упаривания растворов, содержащих уранилнитрат, исключая тем самым образование маточных растворов, в сочетании с последующим микроволновым денитрационным восстановительным термолизом твёрдого продукта в 100% диоксид урана.

#### Список литературы

1. Г ромов Б. В. Введение в химическую технологию U. М.: Атомиздат, 1978.
2. Зильберман Б. Я. // Радиохимия. 2000. Т. 42, N 1. С. 3–15.
3. Haas P. P., Arthur R. D. Development of Thermal Denitration to Prepare Uranium Oxide and Mixed Oxide for Nuclear Fuel Fabrication: ORNL-5735. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1981. P. 64.
4. Fernandez A., McGinley J., Somers J. // Atalante-2008. Montpellier (France), May 19–22, 2008. Paper O2-06.
5. Kurita T., Kato Y., Yoshimoto K. et al. // Proc. Global'2009. Paris (France), September 6–12, 2009. P. 94–102.
6. Ioffe M. S. US Patent 7029633. 18.04.2006.
7. Thornton T. A., Holaday V. D. US Patent 4389.355. 21.06.1983.
8. Кулюхин С. А., Каменская А. Н. // Радиохимия. 2010. Т. 52, N 3. С. 202–208.
9. Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Самсонов М. Д. и др. // Радиохимия. 2011. Т. 53, N 6. С. 509–512.

УДК 546.790

Андрющенко Н.Д., Мартыненко С.И., Сафонов А.В., Тюпина Е.А.

## ПОВЕДЕНИЕ RED-OX ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ НА МАТЕРИАЛАХ ПРОНИЦАЕМЫХ БАРЬЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ МИКРООРГАНИЗМОВ

**Мартыненко Софья Ильинична**, студентка 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: sofiamartinenko08@gmail.com;

**Тюпина Екатерина Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Андрющенко Наталья Дмитриевна**, научный сотрудник радиохимической лаборатории;

**Сафонов Алексей Владимирович**, к.х.н., старший научный сотрудник радиохимической лаборатории; Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*Одним из наиболее перспективных решений для очистки грунтовых вод на данный момент является создание проницаемых реакционных барьеров. В настоящей работе был исследован характер сорбции радионуклидов (на примере урана и плутония) на материалах проницаемых барьеров в присутствии микроорганизмов.*

**Ключевые слова:** проницаемые реакционные барьеры, сорбция, уран, плутоний, микроорганизмы.

## BEHAVIOR OF RED-OX SENSITIVE RADIONUCLIDES ON MATERIALS OF PERMEABLE BARRIER IN THE PRESENCE OF MICROORGANISMS

Andryushchenko N.D.\*, Martynenko S.I., Safonov A.V.\*, Tyupina E.A.

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

\*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*At the moment one of the most promising solution for the purification of groundwater is the creation of permeable reaction barriers. In this work, the character of sorption of radionuclides was explored on the materials of permeable barriers in the presence of microorganisms (by the example of uranium and plutonium).*

**Key words:** permeable reaction barriers, sorption, uranium, plutonium, microorganisms.

В настоящее время актуальна проблема предотвращения миграции радионуклидов в пластовых водах. Загрязнение подземных вод радионуклидами происходило по причине радиационных аварий, подземных и наземных атомных испытаний, хранения и захоронения радиоактивных отходов, хвостовых отвалов. Фильтруясь с дождевыми и тальными водами и попадая в верхние водоносные горизонты, радионуклиды могут неконтролируемо мигрировать с пластовыми водами [1]. Наиболее опасными в данном случае являются долгоживущие радионуклиды с переменной валентностью, такие как актиниды, которые в зоне аэрации находятся в окисленном, наиболее миграционно-активном состоянии.

Современные способы предотвращения миграции радионуклидов в водоносных горизонтах не всегда эффективны. К ним относятся откачка загрязненных вод, выемка земли с последующей дезактивацией, ограничение загрязняющего потока путем создания противодиффузионных барьеров [2]. Однако, все эти методы имеют свои недостатки, например, большое количество вторичных отходов [3]. Фильтрационные проницаемые реакционные барьеры (ПРБ) лишены этого недостатка, создают меньшее количество вторичных отходов, а также требуют минимальных затрат энергии и ресурсов в долгосрочной перспективе эксплуатации барьера [4].

Для максимально полной оценки сорбционных свойств материалов проницаемых барьеров необходимо учитывать и изучать влияние

микроорганизмов как на формы нахождения радионуклидов в грунтовых водах, так и на сам материал. Поэтому целью данной работы явилось изучение поведения радионуклидов на материалах, которые возможно применять при конструировании ПРБ, в присутствии микроорганизмов.

### Экспериментальная часть

Поскольку основными критериями для выбора материалов, используемых при сооружении геохимических барьеров, является доступность, хорошая фильтрационная способность, устойчивость к механическому истиранию, высокая сорбционная способность, химическая и радиационная устойчивость в качестве объекта исследования были выбраны вспученный вермикулит, керамзит, перлит, природный цеолит «трейд» и шунгит, которые обладают перечисленными свойствами. Вермикулит и керамзит проходят предварительную обработку на стадии производства.

В данной работе сорбционные характеристики различных материалов изучались на примере сорбции микроколичеств радионуклидов  $^{238}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  с исходными концентрациями  $3,97 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $4,52 \cdot 10^{-5}$  моль/л соответственно.

Кинетические эксперименты проводились в анаэробных условиях при соотношении твердой фазы (породы) к жидкой фазе (водному раствору) Т:Ж = 1:20. Исходная жидкая фаза – модельная пластовая вода VI горизонта г. Томск.

Таблица 1. Химический состав модельной воды

	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	ΣCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
концентрация, мг/л	94	21,6	45,4	465,4	30	10

В исходную жидкую фазу добавляли ацетат натрия до получения конечной концентрации 50 г/л, дегазировали, затем вносили метку радионуклида и устанавливали pH=7-7,5. В стеклянные пенициллиновые флаконы с навесками исследуемых образцов массой по 0,5 г каждая приливали по 10 мл приготовленной жидкой фазы. После чего флаконы герметично закрывали, стерильным шприцем в каждую пробу добавляли 0,5 мл раствора микробного сообщества верхнего водоносного горизонта, загрязненного нитрат-ионом, в районе хранилища РАО Сибирского Химического Комбината. Газовая фаза во флаконах продувалась аргоном, для поддержания анаэробных условий.

Через заданные промежутки времени (1, 7, 14, 21, 28, 35, 48 суток) отбирались пробы жидкой фазы объемом 0,2 мл для измерения радиоактивности. Измерения выполнялись на жидкосцинтилляционном низкофономом альфа-бета-спектрометре Tri-Carb 3180TR/SL.

По полученным данным рассчитывали значения степени сорбции  $S$ , которая определяет долю радионуклида, перешедшего из раствора в твердую фазу, и рассчитывается по формуле:

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100\%,$$

где  $C_0$  и  $C$  – соответственно начальная и конечная концентрация радионуклида в растворе, Бк/мл.

После окончания сорбционных экспериментов, герметичные флаконы вскрывались, декантировалась жидкая фаза для проведения определения валентности содержащихся радионуклидов. С твердой фазы была проведена десорбция сорбированных радионуклидов.

Десорбция радионуклидов проводилась в течение 1 часа путем добавления 10 мл раствора 1М HClO<sub>4</sub> к твердой фазе. После этого фазы разделяли центрифугированием (центрифуга ThermoFisher Scientific SL 16, частота оборотов 4000 об/мин, время

центрифугирования 10 минут) и отбирали 1 мл жидкой фазы для измерения радиоактивности.

По методике [5] известно, что Pu IV концентрируется в органической фазе. В анализируемых пробах водных фаз был установлен pH ≤ 3, после чего была проведена жидкостная экстракция Pu 7%-ным раствором три-н-октиламина (ТОА) в толуоле. Затем отобраны пробы по 0,5 мл органической и водной фазы, для измерения их активности. Из полученных данных был сделан вывод о содержании восстановленного радионуклида в анализируемой пробе.

По методике [6] известно, что U IV концентрируется в органической фазе. В анализируемых пробах водных фаз был установлен pH ≤ 1,6, после чего была проведена экстракция U 0,5 М раствором 1-(2-теноила)-3,3,3-трифторацетона (ТТА) в толуоле. Затем отобраны пробы по 0,5 мл органической и водной фазы, для измерения их активности. Из полученных данных был сделан вывод о содержании восстановленного радионуклида в анализируемой пробе.

#### Результаты и обсуждение

С целью определения характера сорбции радионуклидов на исследуемых материалах был проведен эксперимент по описанной выше методике, результаты которого представлены на рисунке 1.

По полученным данным видно, что для всех материалов равновесие в системе твердая фаза – раствор достигается за 7-10 суток для вермикулита, керамзита и «трейда», а для перлита и шунгита - после 25 суток. В данных условиях радионуклиды сорбируются на 70-100%, наиболее быстро происходит сорбция на вермикулите.

С целью определения валентных состояний радионуклидов, а так же процента десорбции, был проведен эксперимент по описанной выше методике, результаты которого представлены на рисунке 2 и в таблице 2.

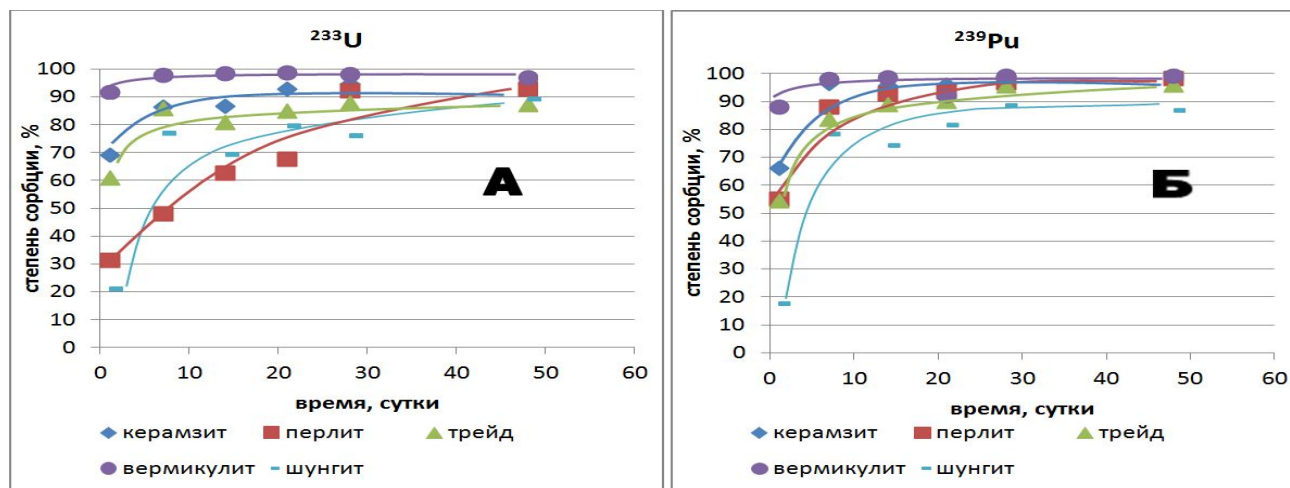
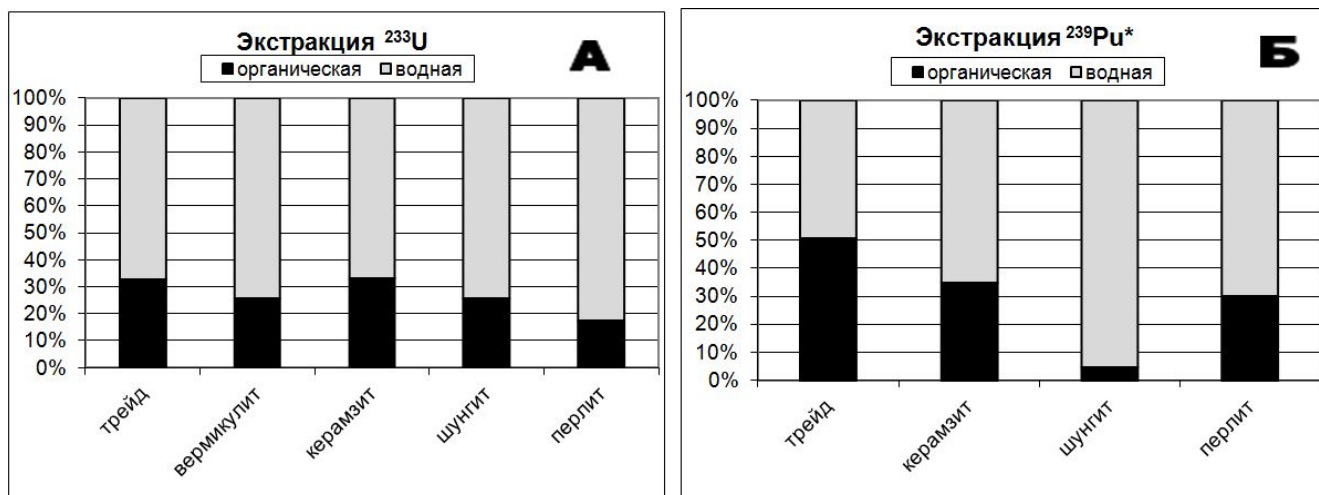


Рис. 1. Зависимость степени сорбции <sup>233</sup>U (А) и <sup>239</sup>Pu (Б) на исследуемых материалах от времени





\* эксперимент на вермикулите непоказателен, требуется провести его повторно.

Рис. 2. Соотношение количества  $^{233}\text{U}$  (А) и  $^{239}\text{Pu}$  (Б) в органической и водной фазах после сорбционных экспериментов

Таблица 2. Процент десорбции  $^{233}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  с исследуемых материалов

	«трейд»	вермикулит	керамзит	шунгит	перлит
десорбция $^{233}\text{U}$ , %	36,22	31,23	37,30	29,95	24,29
десорбция $^{239}\text{Pu}$ , %	44,36	15,07	45,91	37,89	29,57

Из полученных данных (рис. 2) видно, что  $^{233}\text{U}$  после сорбционных экспериментов на всех образцах был восстановлен микроорганизмами на 20-30%, в то время как  $^{239}\text{Pu}$  на перлите, керамзите и «трейде» восстановился на 30-50%, а на шунгите менее чем на 10%.

Судя по данным таблицы 3, можно сказать, что радионуклиды сорбированы на материалах достаточно прочно (десорбция менее 50%); наименее прочно сорбируются радионуклиды на «трейде».

#### Заключение

В ходе данной работы были получены кинетические зависимости, определена степень десорбции радионуклидов с исследуемых материалов, а так же изучена способность микроорганизмов к восстановлению  $^{233}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ . Показано, что сорбция идет достаточно полно и быстро на всех материалах (более 60 % для всех материалов за 10-20 суток), и степень десорбции в условиях данного эксперимента в среднем не превышает 30%, что является хорошим показателем. Отмечено, что за счет влияния микроорганизмов уран и плутоний восстанавливаются в среднем на 25-35%.

#### Список литературы

- Новиков А.П., Калмыков С.Н., Ткачев В.В. Формы существования и миграция актиноидов в окружающей среде. // Ж. Рос. Хим. Общества им. Д.И. Менделеева, 2005. Т. XLIX. № 2. С. 119-126.
- Puls, R.W., 2006. Long-term performance of permeable reactive barriers: lessons learned on design, contaminant treatment, longevity, performance monitoring and cost – an overview. In: Twardowska, I. et al. (Eds.), Soil and Water Pollution Monitoring. Protection and Remediation, Springer, Dordrecht, The Netherlands, pp. 221–229.
- Jirasko, D., 2012. Problems connected with use of permeable Reactive Barriers for groundwater treatment. Construction on brownfields. Czech Technical University in Prague, Prague, Czech Republic. pp. 145–154.
- Carey, M.A., Fretwell, B.A., Mosley, N.G., Smith, J.W.N., 2002. Guidance on the Use of Permeable Reactive Barriers for Remediating Contaminated Groundwater. National Groundwater and Contaminated Land Centre Report NC/01/51, UK Environment Agency, Bristol. 140 pp10, Gavaskar, A.R., 1999. Design and construction techniques for permeable reactive barriers. J. Hazard. Mater.
- W. E. Keder, J. C. Sheppard, A. S. Wilson, The Extraction of Actinide Elements from Nitric Acid Solutions by Tri-n-octylamine, Hanford Laboratories Operation, General Electric Company, Richland, Washington, pp. 329-331.
- Yitzhak Marcus, Arup K. SenGupta, 2004. Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances, CRC Press, Crcel Dokker inc, New-York, Basel, pp. 134-135

УДК 621.039.743

Макаров А.В., Жаркова В.О., Ершова Я.Ю., Тюпина Е.А., Крупская В.В.

## СОРБЦИЯ Sr-90 И Cs-137 НА МОНОКАТИОННЫХ ФОРМАХ БЕНТОНИТА ТАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Макаров Алексей Владиславович**, обучающийся 4 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии  
**Тюпина Екатерина Александровна**, к.т.н, доцент, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: [tk1972@mail.ru](mailto:tk1972@mail.ru)  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Жаркова Виктория Олеговна**, инженер-исследователь

**Ершова Яна Юрьевна**, к.х.н., научный сотрудник, e-mail: [erшовajana@gmail.com](mailto:erшовajana@gmail.com)

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
117342, Москва, ул. Обручева, 40, стр. 1

**Крупская Виктория Валерьевна**, к.г.-м.н., старший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия  
119017 Москва, Старомонетный пер., 35

*Главной особенностью бентонитовых глин является высокая сорбционная способность по отношению к различным радионуклидам. В данной работе было проведено исследование сорбции  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  природной и монокатионными (Na, Mg, Ca) формами бентонитовой глины Таганского месторождения (Казахстан). Значение степени сорбции (S) для  $^{90}\text{Sr}$  на природном, Na-, Mg-образцах превышает 95%, для Ca-формы этот показатель ниже (84%). Сорбционная способность по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  составляет более 80% для природной, Mg-, Ca-форм и около 73% для Na-формы.*

**Ключевые слова:** бентонит, Таганское месторождение, сорбция, цезий, стронций

## SORPTION OF Sr-90 AND Cs-137 ON MONOCATIONIC SPECIES OF TAGANSKY BENTONITE

Makarov A.V., Zharkova V.O.<sup>1</sup>, Ershova Y.U.<sup>1</sup>, Tyupina E.A., Krupskaya V.V.<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia

*The main feature of bentonite clays is a high sorption ability to various radionuclides. Sorption of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  by natural and mono-cationic (Na, Mg, Ca) species of Taganskoe (Kazakhstan) bentonite clays is reported. The sorption index (S) for  $^{90}\text{Sr}$  on natural as well as Na-, Mg-bentonite species samples exceeds 95%, for the Ca-form this index is lower (84%). The sorption index with respect to  $^{137}\text{Cs}$  is up to 80% for the natural clay and Mg-, Ca-species samples, whereas it is about 73% for the Na-form.*

**Keyword:** bentonite, Taganskoe deposit, sorption, cesium, strontium

### Введение

Бентонитовые глины, состоящие не менее чем на 70% из слоистого минерала монтмориллонита [1], и смеси с бентонитовой глиной рассматриваются в ряде стран в качестве буферов, засыпок и для герметизации во многих программах по захоронению радиоактивных отходов (РАО).

Размещение бентонита в пространстве между контейнерами с отходами и горной породой туннелей позволяет достичь следующего: ограничить доступ подземных вод к РАО, создать условия, при которых массообмен между РАО и подземными водами возможен лишь посредством диффузии, предотвратить поступление радионуклидов в коллоидной форме в подземные воды, обеспечить эффективную сорбцию радионуклидов после вероятной разгерметизации контейнера с РАО, запечатать открытые трещины и крупные поры в горных породах за счет высокой набухаемости, отвести тепло от РАО в окружающую геологическую среду. Бентониты обладают

значительной сорбционной способностью по отношению большinstву радионуклидов, которая превышает подобные показатели у других природных сорбентов, что обусловлено специфическим строением каркаса кристаллической решетки основного порообразующего компонента (монтмориллонита) и развитой межфазной поверхностью [2, 3].

По составу ионообменных катионов бентониты можно подразделить на щелочные, где основным компонентом обменного комплекса являются катионы натрия, и щелочноземельные (кальциевые, магниевые, кальциево-магниевые и магниево-кальциевые), где больше половины обменных катионов принадлежат кальцию и магнию. Взаимодействие с водой может приводить к образованию гидратных оболочек вокруг обменных катионов, вследствие чего наблюдается внутрикристаллическое набухание. Наибольшей гидратирующей способностью обладают натриевые монтмориллониты.



С целью улучшения механической прочности и повышения устойчивости к воздействию грунтовых вод бентонитовые глины могут быть переведены в монокатионные формы [4].

Ранее были показаны возможные механизмы сорбции цезия на природных бентонитах [5], однако монокатионные формы практически не изучены.

В настоящей работе проведено исследование сорбционных свойств (на примере радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ) природной и монокатионных (Na, Mg, Ca) форм бентонитовой глины Таганского месторождения (Казахстан), в которой содержание монтмориллонита составляет порядка 75-80% [6].

### Экспериментальная часть

Монокатионные формы бентонита получали четырехкратной обработкой хлоридами при соотношении компонентов: 3 г бентонита в 100 г дисперсии. После первой обработки бентонит выдерживали в течение суток до полного насыщения, диспергировали и центрифугировали на скорости 5000 об/мин в течение 3 мин. В случае последующих обработок осадок бентонита тщательно диспергировали и центрифугировали сразу же вслед за этим. Полученные образцы отмывали от избытка соли с помощью дистиллированной воды.

Основным отличием при насыщении бентонитов соответствующими катионами является изменение общего времени центрифугирования, по той причине, что бентонит в  $\text{Ca}^{2+}$ -форме агрегирован значительно сильнее и частицы оседают с большей скоростью по сравнению с  $\text{Na}^{+}$ -бентонитом.

Сорбционные эксперименты проводили при соотношении Т:Ж = 1:100. Исходная концентрация радионуклидов в растворе составляла:  $^{90}\text{Sr}$  –  $1,5 \cdot 10^{-10}$  моль/л,  $^{137}\text{Cs}$  –  $1,4 \cdot 10^{-10}$  моль/л. Значения pH для рабочих растворов доводили до 7,2 – 8,0 водным раствором гидроксида натрия для приближения экспериментов к реальным условиям захоронения радиоактивных отходов. Изменение pH в процессе сорбции замечено не было. Для определения удельной активности образца по истечении заданного времени контакта фаз жидкую фазу декантировали с предварительным центрифугированием и отбирали из неё аликвоту объемом 0,5–1 мл. Все измерения радиоактивности

выполнялись на комплексе современных спектрометрических установок методами жидкостно-сцинтилляционного счета и методом гамма-спектрометрии. Активность аликвоты (0,5–1 мл) определялась относительно активности 0,5–1 мл исходного раствора, с использованием одинаковой методики. Активность  $^{90}\text{Sr}$  определялась не менее чем через 14 дней после отбора пробы, т.е. после установления равновесия между  $^{90}\text{Sr}$  и дочерним  $^{90}\text{Y}$ .

По полученным данным рассчитывали значения степени сорбции (S) и коэффициента межфазового распределения ( $K_d$ ).

Степень сорбции (S, %) определяет долю радионуклида, перешедшего из раствора в твердую фазу, и рассчитывается по формуле:

$$S = ((C_0 - C)/C_0) \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация радионуклида в растворе, Бк/мл;

$C$  – равновесная концентрация радионуклида в растворе, Бк/мл.

Коэффициент межфазового распределения ( $K_d$ , мл/г) равен отношению количества сорбированного породой радионуклида, к его содержанию в растворе:

$$K_d = N/C = ((C_0 - C)/C) \cdot (V/m) \quad (2)$$

где  $N$  – количество радионуклида в породе, Бк/г;  
 $V$  – объем жидкой фазы, мл;

### Результаты и их обсуждение

Согласно [7]  $^{90}\text{Sr}$  – один из самых подвижных водных мигрантов, о чем свидетельствует коэффициент водной миграции по А.И. Перельману. Поэтому вероятно, что он в наибольшем количестве по сравнению с другими радионуклидами будет присутствовать в грунтовых водах на выходе из хранилища радиоактивных отходов. Таким образом, исследование сорбции  $^{90}\text{Sr}$  бентонитовыми глинами, используемыми в качестве инженерных барьеров при изоляции РАО, является важной задачей.

Сорбционные характеристики исследуемых образцов бентонитовой глины Таганского месторождения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты сорбции радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  природной и монокатионных формах Таганского бентонита

Образец	Степень сорбции (S, %)						$K_d$ (мл/г) в псевдоравновесных условиях
	1 сутки	3 суток	7 суток	14 суток	21 суток	45 суток	
Природный	90,1	95,0	95,2	95,5	95,6	95,6	$2,2 \cdot 10^3$
Na-форма	85,5	90,8	96,4	96,5	96,6	96,6	$2,9 \cdot 10^3$
Mg-форма	82,1	90,8	95,0	95,4	95,4	95,4	$2,1 \cdot 10^3$
Ca-форма	59,6	66,7	83,2	83,7	83,3	83,7	$5,1 \cdot 10^2$

Как видно из приведенных данных, природный бентонит Таганского месторождения и его Na- и Mg-формы обладают одинаково высокой сорбционной способностью по отношению к стронцию (более 95%). Перевод бентонитовой глины в Ca-форму снижает значение степени сорбции до 84%.

При сорбции  $^{90}\text{Sr}$  равновесие в системе устанавливается в течение 7 суток, при этом характер кинетических кривых одинаков для всех

образцов. Следует отметить, что при сорбции на природном образце равновесие достигается наиболее быстро – уже после трёх суток контакта фаз.

Для  $^{137}\text{Cs}$  традиционно равновесие устанавливается менее чем за 24 часа, поэтому экспериментально была изучена быстрая кинетика сорбции цезия, результаты которой представлены в таблице 2.

**Таблица 2. Результаты сорбции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  природной и монокатионных формах Таганского бентонита**

Образец	Степень сорбции (S, %)							$K_d$ (мл/г) в псевдоравновесных условиях
	15 мин	30 мин	1 час	2 часа	4 часа	6 часов	24 часа	
Природный	66,9	75,1	76,1	81,3	82,9	82,5	82,7	$4,8 \cdot 10^2$
Na-форма	34,9	44,1	53,5	58,4	68,5	71,9	72,8	$2,7 \cdot 10^2$
Mg-форма	64,1	73,3	80,4	82,9	87,1	87,3	87,9	$7,3 \cdot 10^2$
Ca-форма	70,5	80,1	84,6	86,5	89,0	88,8	90,1	$9,1 \cdot 10^2$

Насыщение Таганского бентонита катионами магния и кальция приводит к повышению сорбционной способности по отношению к цезию на 5-7%, в то время как перевод в натриевую форму снижает сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  на 10%.

Кинетические зависимости степени сорбции от времени контакта фаз для цезия аналогичны кривым, полученным при сорбции стронция. По результатам исследования можно сделать вывод о том, что для  $^{137}\text{Cs}$  сорбционное равновесие в системе бентонит–вода наступает после 4 часов взаимодействия.

#### **Заключение**

Исследование кинетики сорбции  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  монокатионными (Na, Mg, Ca) формами бентонитовой глины Таганского месторождения показало, что перевод в монокатионную форму с целью улучшения механических свойств барьеров оказывает влияние на сорбционную способность бентонита, снижая или повышая её. Однако разница в сорбционных показателях при этом лежит в пределах 10%, а значения степени сорбции остаются довольно высокими – не менее 70%.

Авторы выражают благодарность Белоусову Петру Евгеньевичу, к.г.-м.н., научному сотруднику Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН за получение образцов монокатионных (Na, Mg, Ca) форм бентонитовой глины Таганского месторождения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-17-10270 «Стабильность буферных свойств бентонитовых барьерных*

*систем при их эксплуатации для изоляции захоронений радиоактивных отходов».*

#### **Список литературы**

1. Кирсанов Н.В. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР / Н.В. Кирсанов, М.А. Ратеев, А.А. Сабитов и др. — М.: Недра, 1981. — 214 с.
2. Обливанцев Д. Ю., Щербаков Е.П. Вопросы использования бентонита в качестве защитного барьера хранилищ радиоактивных отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2007. — № 11. — с. 116-122.
3. Дистанов У.Г. Природные сорбенты СССР / У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова и др. — М.: Недра, 1990. — 208 с.
4. Olu-Owolabi Bamidele I. Calcined biomass-modified bentonite clay for removal of aqueous metal ions / B.I. Olu-Owolabi A.H. Alabia, E.I. Unuabonahb et al. // Journal of Environmental Chemical Engineering. — 2016. — Vol. 4. — P.1376–1382.
5. В.В. Крупская, С.В. Закусин, Е.А. Тюпина, М.С. Чернов. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных отходов. Горный журнал, № 2. 2016. С. 81-87.
6. Victoria V. Krupskaya, Sergey V. Zakusin, Ekaterina A. Tyupina, Olga V. Dorzhieva, Anatoliy P. Zhukhlistov, Petr E. Belousov and Maria N. Timofeeva. Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions. Minerals 2017, 7(4), 49; doi:10.3390/min7040049 (registering DOI).
7. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов. — М.: Высшая школа, 1966. — 392 с.

УДК 621.039.743

Прядко А.В., Жаркова В.О., Ершова Я.Ю., Тюпина Е.А., Крупская В.В.

## СОРБЦИЯ Cs ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ НА ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТАХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**Прядко Артём Викторович**, обучающийся 4 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии  
**Тюпина Екатерина Александровна**, к.т.н, доцент, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: [tk1972@mail.ru](mailto:tk1972@mail.ru)  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Жаркова Виктория Олеговна**, инженер-исследователь

**Ершова Яна Юрьевна**, к.х.н., научный сотрудник, e-mail: [erшовajana@gmail.com](mailto:erшовajana@gmail.com)  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
117342, Москва, ул. Обручева, 40, стр. 1

**Крупская Виктория Валерьевна**, к.г.-м.н., старший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия  
119017 Москва, Старомонетный пер., 35

*Были проведены исследования по сорбции Cs-137 природными бентонитами месторождений Таганское, Дашковское, Зырянское и 10-й Хутор, как из нейтральных водных растворов, так и растворов с повышенным солевым фоном. Для всех исследованных образцов глин характерна высокая сорбционная способность по отношению к Cs-137, более 80%. Было отмечено негативное влияние высокого солевого фона – снижение сорбции на 15-20%, тогда как наличие в растворе NaNO<sub>3</sub> концентрации 1 г/л несколько увеличивает показатели сорбции.*

**Ключевые слова:** природный бентонит, цезий, сорбция, водные растворы

## Cs SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON NATURE BENTONITES

Pryadko A.V., Zharkova V.O.<sup>1</sup>, Ershova Y.U.<sup>1</sup>, Tyupina E.A., Krupskaya V.V.<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia

*Sorption studies of <sup>137</sup>Cs on natural bentonites Tagansky, Dashkovsky, Zyryanovsky deposits and the 10th Khakassia field, both from neutral aqueous solutions and solutions with elevated saline background were performed. All clay samples studied revealed high sorption ability with respect to <sup>137</sup>Cs, namely more than 80%. It was noted the negative effect of strong salt background - a decrease in sorption by 15-20%, while the presence of the only 1 g/l NaNO<sub>3</sub> in solution slightly increases the sorption index.*

**Keyword:** nature bentonite, cesium, sorption, aqueous solutions

В последние годы разрабатываются методы захоронения радиоактивных отходов (РАО) в приповерхностные и/или глубинные геологические формации с целью предотвращения неконтролируемого распространения радионуклидов в окружающую среду [1]. Данная концепция основывается на применении многобарьерной системы защиты, которая включает различные сочетания инженерных и естественных, геохимических барьеров.

Компоненты многобарьерной системы должны обладать свойствами, обеспечивающими безопасное и надежное длительное хранение радиоактивных отходов. Для низко- и среднеактивных отходов со сравнительно короткоживущими радионуклидами (<sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr) природными защитными барьерами могут служить бентонитовые глины. Они обладают

низкой водопроницаемостью и высокими сорбционными свойствами по отношению к большинству радионуклидов, что обуславливает их надежные изоляционные свойства.

Бентонитовые глины рассматриваются в ряде стран в качестве противомиграционного и противофильтрационного барьера при создании подземных хранилищ РАО. Природный бентонит содержит в качестве основного минерала, определяющего его свойства, монтмориллонит -  $\{(Al, Mg)_2(OH)_2 \times [Al_x Si_{4-x} O_{10}]\} \times Na \times x H_2O$ , а также некоторое количество кварца, полевого шпата и карбонатов, небольшое количество пирита и органических соединений.

Физико-химические свойства бентонитов, прежде всего, сорбционные, напрямую зависят от содержания монтмориллонита и его структурных особенностей. При этом следует ожидать, что характеристики бентонитовых барьеров будут

определяться также геолого-геохимическими условиями в зоне размещения хранилищ, и тем, в каком виде ионы радионуклидов сорбируются на поверхности исследуемых глин, самим механизмом удерживания их внутри структуры.

Среди механизмов сорбции можно выделить три типа – образование комплексных соединений с гидроксильными группами на поверхности минерала, ионный обмен и осаждение нерастворимых соединений на поверхности [2]. Для радионуклидов цезия характерен преимущественно ионообменный механизм взаимодействия с поверхностью минерала, сорбция протекает за счет наличия в структуре бентонита обменных ионов натрия, калия, магния, кальция и др. В статье [3] показано, что катионы Cs-137 и Cs-133 довольно прочно фиксируются в структуре бентонитовых глин за счет образования связей Cs–O тетраэдрической сетки монтмориллонита и теряют способность к десорбции. Физико-химические и физико-механические свойства бентонитов после насыщения цезием в значительной степени видоизменяются, но сохраняют стабильность даже при высокой концентрации цезия в растворе.

Бентонит обладает рН и Eh буферными свойствами. Значения рН сохраняются в интервале 8 – 10, Eh – в интервале -200 – -300 мВ [4].

К истинным бентонитам, в соответствии с требованиями современной промышленности, относится монтмориллонитовая глина, в которой содержание монтмориллонита более 70%.

В данной работе были исследованы параметры сорбции  $^{137}\text{Cs}$  природными формами бентонитов месторождений: Таганское (республика Казахстан, образец назван ТП), Дашковское (Московская область, Серпуховский район, ДП), Зыряновское (Курганская область, ЗП) и 10-й хутор (республика Хакассия, ХП).

#### Проведение сорбционных экспериментов

Так как  $^{137}\text{Cs}$  является одним из основных загрязняющих агентов в составе РАО и может распространяться в различных геотектонических зонах, были проведены исследования его сорбции природными бентонитами, как из нейтральных водных растворов, так и растворов с повышенным солевым фоном.

Эксперименты проводили при соотношении Т:Ж = 1:100. Перед началом исследований в раствор вносили индикаторные количества радионуклида ( $^{137}\text{Cs}$  –  $1,35 \cdot 10^{-10}$  моль/л) таким образом, чтобы исходная концентрация активного нуклида в растворе составляла до 100 Бк/мл.

Рабочие растворы доводили до рН = 7,2 – 8,0 с помощью водных растворов гидроксида натрия и азотной кислоты с целью приближения условий эксперимента максимально к реальным условиям захоронения РАО. В процессе сорбции изменение рН не наблюдали.

По истечении заданного времени выдержки, жидкую фазу отделяли декантацией с предварительным центрифугированием. Измерение проб, содержащих  $^{137}\text{Cs}$ , проводили с использованием двух гамма-спектрометрических комплексов (Canberra Ind.). Оба детектора обладают относительной эффективностью регистрации 30%. Значения разрешения для линии 1332 кэВ составляют 2,0 кэВ и 2,5 кэВ соответственно.

Измерения отобранных аликвот из соответствующих проб проводили в чашках Петри, которые являются стандартными емкостями для проведения гамма-спектрометрии.

Сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  проводили из дистиллированной воды и раствора нитрата натрия (1 г/л  $\text{NaNO}_3$ ) для определения влияния небольшого солевого фона. Так как при сорбции  $^{137}\text{Cs}$  равновесие устанавливается менее чем за 4 часа, поэтому были проведены эксперименты по изучению быстрой кинетики.

Из полученных данных следует, что кинетические кривые для всех форм бентонитов носят идентичный характер, равновесие в системах устанавливается менее чем за 4 часа. Для примера на рис. 1 представлены кривые сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из дистиллированной воды и водного раствора  $\text{NaNO}_3$  на природном Таганском бентоните.

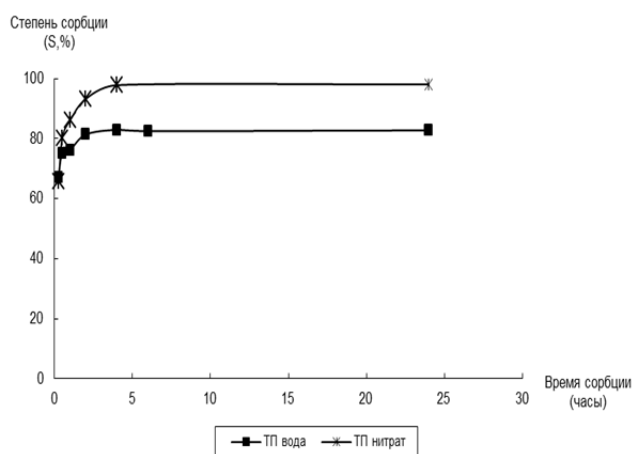


Рис.1. Сорбция  $^{137}\text{Cs}$  из дистиллированной воды и водного раствора  $\text{NaNO}_3$  на природном Таганском бентоните

Сорбционная способность исследованных образцов по отношению к цезию характеризуется довольно высокими значениями. Лучшую сорбционную способность из дистиллированной воды обнаруживает Дашковский бентонит – до 95%. Для образцов бентонитов Зыряновского и Хакасского месторождений сорбция радионуклида из чистой воды превышает 84-86%. При этом для всех бентонитов показатели сорбции из растворов нитратов выше, чем показатели сорбции цезия из чистой воды. В случае образцов глин Таганского и Дашковского месторождений сорбция составляет 98-99% из

раствора  $\text{NaNO}_3$ . На основании полученных результатов можно предположить, что солевой фон играет роль высаливателя. Кроме того, известно, что природные натриевые формы бентонитов (содержащие в межслоевом промежутке, преимущественно, катионы натрия) отличаются от Ca-Mg-природных форм увеличением дисперсности (уменьшением размеров частиц) и увеличением значения площади удельной поверхности. Вероятно, в случае сорбции из раствора  $\text{NaNO}_3$  происходит некоторое замещение Na на катионы Ca и Mg в межслоевом промежутке природных глин, и, как следствие уменьшение размера частиц и увеличение удельной поверхности, что приводит к увеличению сорбции радионуклидов.

С целью определения влияния солевого фона на сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  были проведены эксперименты на образцах природного бентонита Таганского и Дашковского месторождений из водных растворов, содержащих 50 г/л  $\text{NaNO}_3$ , 10 г/л  $\text{NaCl}$ , 0,5 г/л  $\text{NaF}$ , результаты эксперимента приведены на рисунке 2.

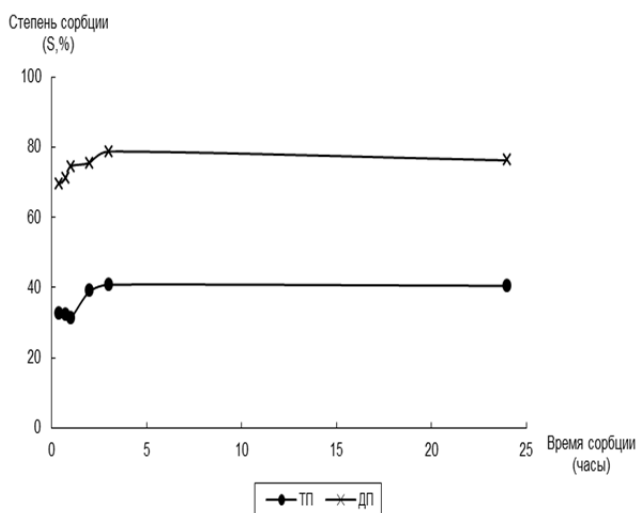


Рисунок 2. Сорбция радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  из водного раствора с повышенным содержанием солей (50 г/л  $\text{NaNO}_3$  + 10 г/л  $\text{NaCl}$  + 0,5 г/л  $\text{NaF}$ ) на природных бентонитах Таганского и Дашковского месторождений

Показатель сорбции  $^{137}\text{Cs}$  для природного Таганского бентонита всего 40% при высоком содержании солей, тогда как степень сорбции из дистиллированной воды в два раза выше и составляет 80-84%. На образце бентонита Дашковского месторождения за 24 часа величина сорбции достигла значения 73%, в то время как из дистиллированной воды данный нуклид сорбируется на ~95%. Таким образом, можно сделать вывод о негативном влиянии солевого фона на сорбцию нуклида.

Исходя из полученных данных по изучению сорбции  $^{137}\text{Cs}$ , можно предположить, что при малых концентрациях, характер сорбции цезия определяется зарядом тетраэдрических сеток, создающим более сильное поле на поверхности слоя.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-17-10270 «Стабильность буферных свойств бентонитовых барьерных систем при их эксплуатации для изоляции захоронений радиоактивных отходов».*

#### Список литературы

1. Отчет о деятельности надзора России по ядерной и радиационной безопасности в 2002 году. — М., 2003. — 132 с.
2. Stumm W. Chemistry of the Solid –Water Interface // John Wiley&sons, Inc. – New York, 1992.
3. В.В. Крупская, С.В. Закусин, Е.А. Тюпина, М.С. Чернов. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных отходов. Горный журнал, № 2. 2016. С. 81-87.
4. Ковалев В.П. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду / В.П. Ковалев, С.В. Мельгунов и др. — Новосибирск: изд. СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1996. — 163 с.

УДК 546.718.2

Каморный Д.А., Сафонов А.В., Тюпина Е.А., Герман К.Э.

## МАТЕРИАЛЫ ЦЕМЕНТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ПЕРТЕХНЕТАТ-СОДЕРЖАЩИХ РАО

**Каморный Дмитрий Алексеевич**, студент 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: mr.kamornyj@mail.ru;

**Тюпина Екатерина Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Сафонов Алексей Владимирович**, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии технеция;

**Герман Константин Эдуардович**, к.х.н., заведующий лабораторией химии технеция; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 33, корп. 4

*Цементирование РАО – является наиболее простым и дешевым методом отверждения радиоактивных отходов, однако, некоторые радионуклиды, содержащиеся в РАО не могут быть включены в цементную матрицу, так как имеют высокую степень выщелачиваемости. Одним из таких радионуклидов является технеций. Целью данной работы является поиск стабилизирующего агента, для долговременного инкорпорирования технеция в цементном компаунде, не ухудшающего прочностные свойства цемента.*

**Ключевые слова:** цементирование РАО, технеций, стабилизирующий лиганд, выщелачивание.

## TECHNETIUM FORMS STABILIZATION FOR LONG-TERM STORAGE IN CEMENT COMPOUND

Kamornyi D.A., Safonov A.V.\*, Tyupina E.A., German K.E.\*

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

\*A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

*Cementing of radioactive waste is the simplest and cheapest method of curing radioactive waste. However, some radionuclides contained in RAW can not be included in the cement matrix, since they have a high degree of leachability and are therefore easily washed by groundwater. One such radionuclide is technetium. The purpose of this paper is to search for a stabilizing ligand that would form insoluble complexes with technetium and promote a strong retention of technetium in the cement compound.*

**Key words:** cementing of radioactive waste, technetium, stabilizing ligand, leaching.

Среди продуктов деления, образующихся в атомных реакторах,  $^{99}\text{Tc}$  является наиболее экологически опасным. Это связано с большим периодом полураспада (213000 лет), высоким содержанием в облученном ядерном топливе (0.8–1.0 кг в тонне ОЯТ), низкой сорбционной способностью и высокой подвижностью в аэробных условиях. Более 60 т  $^{99}\text{Tc}$  к настоящему времени накоплено в высококонцентрированном виде. Радиоактивность технеция, накапливающегося в РАО, определяется нуклидами  $^{99}\text{Tc}$  и  $^{98}\text{Tc}$  и составляет менее  $10^{-3}$  % от общей радиоактивности ОЯТ в настоящее время. Однако через 500 лет, когда распадутся короткоживущие ПД, доля технеция в  $\beta$ -радиоактивности станет одной из самых больших. Актуальность решения задачи по изоляции  $^{99}\text{Tc}$  от окружающей среды очевидна. Необходимым звеном в решении этой задачи является иммобилизация технеция в высокоустойчивой труднорастворимой матрице, что обеспечит надежную изоляцию на тысячи лет до его полного распада [1].

Одним из возможных методов изоляции технеция от биосферы является его цементирование с образованием матриц, устойчивых при хранении. Содержащие технеций цементные матрицы не являются надежным, поскольку Тс в них находится в

форме хорошо растворимого пертехнетат-иона. Инкорпорирование технеция в такую цементоподобную матрицу, как бентонит, также не приводит к стабилизации Тс. Например, при контакте матрицы с водой уже через 10 сут выщелачивается до 40% технеция [1].

Технеций занимает центральное место в блоке d-элементов и, следовательно, склонен к образованию комплексных соединений [1]. Поэтому нашей целью стал поиск лигандов, образующих с технецием нерастворимые комплексы и прочно удерживающих его в цементной матрице.

В качестве стабилизирующих лигандов были выбраны следующие вещества:

1) ПГМГ-гидрохлорид (полигексаметиленгуанидин гидрохлорид) - катионный полиэлектролит, обладающий уникальным сочетанием физико-химических и биоцидных свойств, позволяющий этому полимеру применяться практически во всех сферах народного хозяйства [2].

2) ТФФ-хлорид (тетрафенилфосфоний-хлорид) - белые кристаллы. Перренат-ион образует с хлоридом тетрафенилфосфония белый кристаллический осадок [3].

3) Полиэтиленимин (ПЭИ) - синтетический полимер, продукт полимеризации этиленимина; бесцветная вязкая жидкость. Высокое сродство к ионам металлов сообщает полиэтиленмину способность растворять и удерживать в растворе гидроокиси, окиси, карбонаты и другие нерастворимые соединения [4].

4) Тиомочевина - диамид тиоугольной кислоты, тиокарбамид, белые кристаллы горького вкуса, способна образовывать с металлами нерастворимые комплексы.

5) Хитозан - полисахарид. Молекула хитозана содержит в себе большое количество свободных аминогрупп, что позволяет ему связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд. Это также объясняет способность хитозана связывать и прочно удерживать ионы различных металлов (в том числе и радиоактивных изотопов, а также токсичных элементов) [5]. Хитозан был использован в гелевой форме посредством растворения его в 2М HCl. Поскольку цементный раствор имеет щелочную реакцию среды ( $pH > 7$ ), для обеспечения наибольшего сродства обработанный соляной кислотой хитозан промывали 0,1М раствором NaOH до нейтральной реакции среды ( $pH = 7$ ).

#### Экспериментальная часть и результаты

##### Механические испытания

Испытания проведены в соответствии с ГОСТ Р 51883-2002 «Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования», который регламентирует ряд важных параметров для цементного блока содержащего РАО, одно из них предел прочности на сжатие 4,9 МПа. Были приготовлены три типа цементных матриц с различным водо-цементным соотношением (0,4; 0,5; 0,9), в каждый из которых были включены стабилизирующие лиганды (всего 5 видов) различной концентрации (0,1 мас.%, 0,5 мас.%, 1 мас.%). Таким образом получилось 45 вариаций цементных компаундов со сторонами 2x2x2 см, с различным водо-цементным соотношением и содержанием лигандов. Всего было сделано 90 матриц (по 2 повторения каждой вариации). Таким же путем были приготовлены 6 «холостых» кубиков с водо-цементным соотношением (0,4; 0,5; 0,9), в которые не добавлялись стабилизирующие лиганды в качестве контрольных образцов.

По окончании 28 суток цементные компаунды были отправлены на механические испытания на пресс ПРГ-1-10. Краткий перечень результатов механических испытаний приведен в таблице 1.

Таблица 1. Результаты механических испытаний.

Стабилизирующий лиганд	Диапазон показателей механической прочности, МПа
ПГМГ-гидрохлорид	8,2-30,9
ТФФ-хлорид	5,4-23,5
ПЭИ	2,7-24,2
Тиомочевина	3,1-28,3
Хитозан	4,8-18,9

Все образцы с водо-цементным соотношением 0,4 прошли необходимый порог прочности в 4,9 МПа. Образцы содержащие ПГМГ; 0,1мас.% ПЭИ; 0,5, 1 мас.% тиомочевины продемонстрировали больший запас прочности, чем «холостой» образец (22,3 МПа). Можно предположить, что данные добавки в определенном соотношении увеличивают запас прочности цементного компаунда. Образцы содержащие 1мас.% ТФФ; 0,1мас.% тиомочевины и 1 мас.% хитозана, показавшие предел прочности близкий к предельному, вызывают некоторые сомнения, так как находясь в жестких условиях подземных вод и, испытывая радиационную нагрузку, возникает сомнение, что требуемые механические параметры будут обеспечены.

Все образцы матриц с водо-цементным соотношением 0,5 прошли необходимый порог прочности в 4,9 МПа. Цементная матрица содержащая 0,5 мас.% ПГМГ обладает большим запасом прочности чем «холостой» образец (28,7 МПа). Все образцы подходят для дальнейшего изучения и работы.

По сравнению с предыдущими опытами, эксперименты с компаундами водо-цементного соотношения 0,9 показали отрицательные результаты. Многие образцы не прошли порог требуемый ГОСТом. Те образцы, что прошли порог прочности в 4,9 МПа, находятся на грани и вызывают сомнения. Поэтому было принято решение в дальнейших экспериментах компаунды с водо-цементным соотношением 0,9 не использовать.

Цементные компаунды с водоцементным соотношением 0,4 также решено не использовать в экспериментах по выщелачиванию, т.к. данное соотношение не достаточно удобно для работы.

##### Выщелачивание

В рамках эксперимента по выщелачиванию были приготовлены образцы с водоцементным соотношением 0,5 содержащие пертехнетат калия ( $K_2C_2O_4$ ) концентрацией  $10^{-3}$  М,  $10^{-4}$  М,  $10^{-5}$  М по пертехнетат-иону. Так же эти образцы содержат стабилизирующий лиганд различной концентрации (0,1 мас.%, 0,5 мас.%, 1 мас.%). Таким образом получилось 45 вариаций цементных компаундов со сторонами 2x2x2 см, с различной концентрацией пертехнетат-иона и содержанием лигандов. Всего было сделано 90 матриц (по 2 повторения каждой вариации). В ряде образцов был использован близкий химический аналог пертехнетата перренат – ион.

По ГОСТ Р 51883-2002 оценка выщелачивания пертехнетат-иона проводится через 30, 90, 180 суток, поэтому для более точного представления о динамике выщелачивания таким же путем были приготовлены 6 вариаций компаундов с перренатом калия (т.к. рений является полным химическим аналогом технеция при этом не радиоактивным).

Всего было приготовлено 12 образцов: 2 холостых образца с перренатом калия концентрацией  $10^{-3}$  М, 2 образца с содержанием 0,5 мас.% ПГМГ-гидрохлорида и перрената калия  $10^{-3}$  М, 2 образца с содержанием 0,5 мас.% ТФФ-хлорида

и  $10^{-3}$  М перрената калия, 2 образца с содержанием 0,5 мас.% ПЭИ и  $10^{-3}$  М перрената калия, 2 образца с содержанием 0,5 мас.% тиомочевина и  $10^{-3}$  М перрената калия, 2 образца с содержанием 0,5 мас.% хитозана и  $10^{-3}$  М перрената калия.

По окончании 28 дней затвердевания все матрицы были помещены в индивидуальные боксы и залиты модельным раствором «Томская приповерхностная вода», собранном на основе данных по макрокомпонентам подземной воды, отобранной на глубине 4,5-6 м в районе ОАО «СХК». Состав этого раствора представлен в таблице 2. Стоит отметить, что по макрокомпонентам данная вода является низкоминерализованной и достаточно типичной для верхних водоносных горизонтов, способных

проникнуть в полуповерхностные хранилища зацементированных РАО (например на ПО «РАДОН»).

**Таблица 2. Состав модельного раствора «Томская приповерхностная вода»**

NaHCO <sub>3</sub> , мг/л	MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O, мг/л	CaCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O, мг/л	MgCO <sub>3</sub> , мг/л
25,2	36,6	223,9	3,2

Был получен первый результат по выщелачиваемости перренат-ионов. Спустя 10 дней методом ионселективной потенциометрии были получены результаты, представленные в таблице 3.

**Таблица 3. Результаты потенциометрических измерений модельных растворов после 10 суток пребывания образцов в модельном растворе**

Образец	Содержание стабилизирующего лиганда в цементном компаунде	Концентрация [ReO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> в цементном компаунде, г/л	Концентрация [ReO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> в модельном растворе после 10 суток выщелачивания, г/л	Выщелачилось [ReO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , %
1	-	0,1826	0,0368	20
2	0,5 мас.% ПГМГ-гидрохлорид	0,1826	0,0153	8
3	0,5 мас.% ТФФ-хлорид	0,1826	0,0157	9
4	0,5 мас.% ПЭИ	0,1826	0,0194	11
5	0,5 мас.% Тиомочевина	0,1826	0,0241	13
6	0,5 мас.% Хитозан	0,1826	0,0217	12

Можно заметить, что из образцов, содержащих стабилизирующие лиганды за одинаковый промежуток времени выщелачилось примерно в 2 раза меньше перрената калия, чем из образцов, не содержащих стабилизирующих лигандов. Ожидается, что через некоторое время разница в выщелачиваемости между холостыми образцами и образцами, содержащими стабилизирующие лиганды, увеличится.

#### Заключение

В ходе механических испытаний было подобрано оптимальное водоцементное соотношение 0,5, которое в дальнейшем и будет использоваться при оценки выщелачиваемости. Оценка выщелачиваемости пертехнетат-иона в скором времени должна показать, какой из стабилизирующих лигандов наиболее прочно удерживает пертехнетат-ион в цементной матрице. Ожидания вполне оптимистичны, потому что предварительная оценка выщелачиваемости

перренат-иона показала, как сильно добавление стабилизирующего лиганда влияет на выщелачиваемость уже через 10 дней.

#### Список литературы

1. Бекман, Н.П. Технеций [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Н.П. Бекман .- Режим доступа: <http://profbeckman.narod.ru/TcA.htm> .
2. ПГМГ-гидрохлорид [Электронный ресурс]: <http://polyguanidines.ru/>
3. Борисова, Л.В. Аналитическая химия рения [Текст] / Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков; [глав. ред. А.П. Виноградов] .- М.: Наука, 1974 .
4. Гембицкий, П.А. и др. Полиэтиленимин [Текст] / П.А. Гембицкий, Д.С. Жук, В.А. Каргин .- М.: Наука, 1971 .- 203 с.
5. "Хитин: Натуральный продукт 21-го Века", Международная комиссия по Натуральным продуктам для здравоохранения, 1995.



УДК 621.039.73

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

## ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ–КАЛИЙ–ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ УРАН И ЛАНТАН

**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

**Белова Ксения Юрьевна**, студентка 4 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия;

**Винокуров Сергей Евгеньевич**, к.х.н., заведующий лабораторией радиохимии, ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия;

**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 низкотемпературной минералоподобной магний-калий-фосфатной матрицы при отверждении водных растворов уранилнитрата и нитрата лантана. Изучена гидролитическая устойчивость синтезированных образцов в соответствии с действующими нормативными требованиями. Исследованы структура матрицы, содержащей лантан, и распределение матрицеобразующих компонентов. Показано, что магний-калий-фосфатная матрица является перспективным материалом для кондиционирования отходов, содержащих остаточные количества урана и плутония после переработки отработавшего ядерного топлива, а также трансплутониевые и редкоземельные элементы.*

**Ключевые слова:** магний-калий-фосфатная матрица, уран, лантан, структура, скорость выщелачивания, степень выщелачивания, гидролитическая устойчивость.

## HYDROLITICAL STABILITY OF MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE MATRIX CONTAINING URANIUM AND LANTHANE

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

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

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

*The samples of low-temperature mineral-like magnesium potassium phosphate matrix were synthesized under solidification of aqueous solutions of uranyl nitrate and lanthanum nitrate. The hydrolytic stability of the synthesized samples was studied in accordance with the current regulatory requirements. The structure of a matrix containing lanthanum and the distribution of matrix-forming components were studied. It was shown that the magnesium potassium phosphate matrix is a promising material for conditioning of wastes containing residual amounts of uranium and plutonium after reprocessing spent nuclear fuel, as well as transplutonium and rare-earth elements.*

**Key words:** magnesium potassium phosphate matrix, uranium, lanthanum, structure, leaching rate, leaching degree, hydrolytic stability.

### Введение

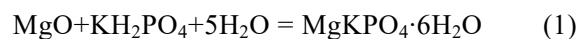
Развитие атомной отрасли зависит от решения проблемы обращения с большим количеством радиоактивных отходов (РАО), образующихся при функционировании ядерного топливного цикла, при выводе из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов, а также накопленными предприятиями атомной отрасли при выполнении оборонных программ. Актуальность исследований по поиску новых эффективных матриц, оптимальных с точки зрения физико-химической стабильности получаемых компаундов, обусловлена необходимостью иммобилизации значительно расширившейся номенклатуры РАО сложного химического и радиохимического состава, содержащих долгоживущие высокотоксичные актинидные элементы и продукты деления ядерного топлива. Следует отметить, что обращение с некоторыми

РАО сложного химического состава стандартными методами (цементирование и остекловывание) не отвечает действующим нормативным требованиям НП-019-15 [1].

Ранее было показано, что иммобилизация РАО может быть реализована при использовании матриц на основе малорастворимых ортофосфатов элементов, прежде всего магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы - синтетического аналога природного минерала К-струвит [2-4].

### Экспериментальная часть

МКФ матрицу синтезировали при комнатной температуре согласно реакции:



Для синтеза образцов МКФ матрицы согласно реакции (1) использовали оксид магния,

предварительно прокаленный при 1300°C в течение 3 часов (удельная поверхность 6.6 м<sup>2</sup>/г), а также дигидроортофосфат калия, измельченный до размера частиц 0,15-0,25 мм. Образцы готовили при следующем соотношении (в граммах): MgO : H<sub>2</sub>O: KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> =1:2:3. Избыток MgO относительно стехиометрии реакции (1) составлял 10 масс.% [4]. Для снижения скорости реакции (1) в исходную смесь вносили борную кислоту из расчета ее содержания в образце 1,4±0.1 масс.%. Используемые в экспериментах химические реагенты имели чистоту не ниже «х.ч».

Влияние состава отверждаемого раствора на гидролитическую устойчивость образцов МКФ матрицы определяли при иммобилизации концентрированных водных растворов UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (солеосодержание 567 г/л) и La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (солеосодержание 567 г/л) как имитаторов компонентов РАО. После набора прочности в течение не менее 15 суток были получены образцы МКФ матрицы с плотностью 1,7±0.1 г/см<sup>3</sup>.

Структуру образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (LEOSupra 50 VP, Carl Zeiss, Германия) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (энергодисперсионный анализатор X-MAX 80, Oxford Inst., Великобритания). Гидролитическую устойчивость образцов МКФ матрицы определяли в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 [5] при T=23±2°C. Содержание урана в растворах после выщелачивания определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) (спектрометр X Series2, Thermo Scientific, США), а лантана - атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП)

(iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, Великобритания).

#### Результаты и обсуждение

Установлено, что МКФ матрица, содержащая 6,7 масс.% лантана представляет собой гомогенный кристаллический материал. Показано, что, расчетный элементный состав матрицы соответствует Mg<sub>0.60</sub>K<sub>0.68</sub>La<sub>0.36</sub>PO<sub>4</sub>·6.3H<sub>2</sub>O (К-струвит) (табл. 1). Также обнаружена фаза KNO<sub>3</sub>, что указывает на замещение калия лантаном в кристаллической решетке МКФ матрицы.

Распределение лантана (рис.1 г) в матрице является равномерным и отвечает распределению фосфора и магния (рис. 1 б, в). Таким образом показано, что лантан участвует в образовании малорастворимых фосфатов, что в свою очередь указывает на надежную иммобилизацию трансплутониевых и редкоземельных элементов РАО по механизму микрокапсуляции - посредством химического связывания компонентов.

Установлена высокая гидролитическая устойчивость образцов МКФ матрицы к выщелачиванию урана и лантана (табл. 2) как основной критерий практической применимости матрицы для хранения и/или захоронения РАО. Дифференциальная скорость выщелачивания урана и лантана из образцов МКФ матрицы на 28-е сутки его контакта с водой составила 2,5·10<sup>-7</sup> и 1,1·10<sup>-6</sup> г/(см<sup>2</sup>·сутки), соответственно.

Таким образом установлено, что магний-калий-фосфатная матрица обладает высокой гидролитической устойчивостью, что позволяет рассматривать матрицу как новый перспективный материал для кондиционирования актинидсодержащих отходов.

Таблица 1. Элементный состав частиц МКФ матрицы с иммобилизованным раствором La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> по данным РСМА

Содержание элементов в точках РСМА частиц МКФ матрицы, ат. %						Расчетная химическая формула частиц МКФ матрицы
Mg	K	P	O	La	N	
4.6	5.2	7.7	79.5	2.8	-	Mg <sub>0.60</sub> K <sub>0.68</sub> La <sub>0.36</sub> PO <sub>4</sub> ·6.3H <sub>2</sub> O К-струвит
-	18.4	-	58.5	-	23.1	KNO <sub>3</sub>

Таблица 2. Гидролитическая устойчивость образцов МКФ матрицы согласно ГОСТ Р 52126-2003

Выщелачиваемый элемент	Наполнение компаундов по солям, мас %	Содержание катионов в образцах матрицы, мас%	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> ·сутки)	Интегральная скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> ·сутки)	Степень выщелачивания, мас%
La	15,6	6,7	1,1·10 <sup>-6</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	0,05
U	14,5	8,6	2,5·10 <sup>-7</sup>	9,2·10 <sup>-7</sup>	0,004

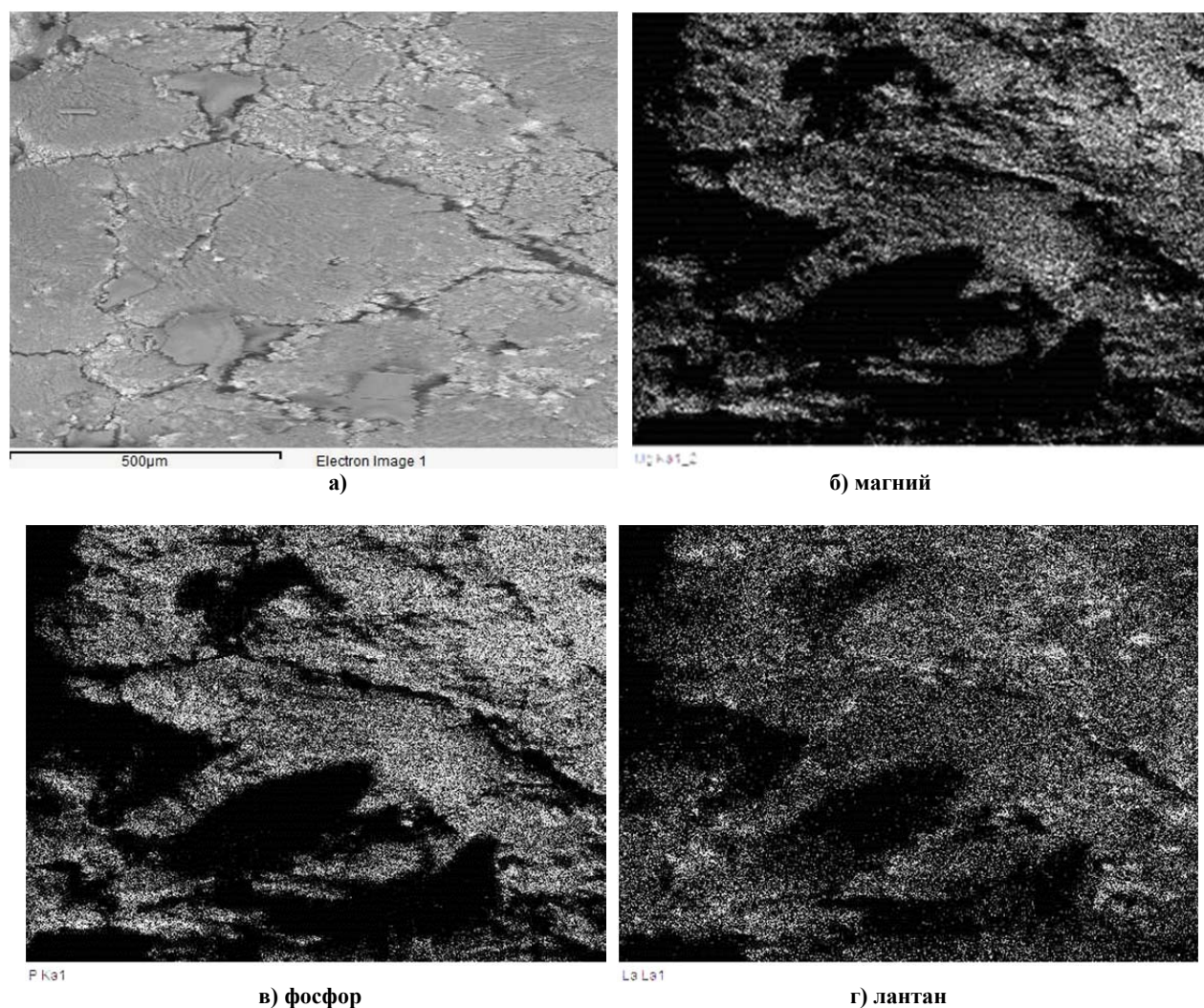


Рис. 1. СЭМ-изображение образца МКФ матрицы с иммобилизованным нитратом лантана в обратно-отраженных электронах (а) и элементные карты компонентов матрицы (б-г)

Определение содержания элементов в растворах методами АЭС-ИСП и МС-ИСП проведено в Лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН (Громяк И. Н., Торопченнова Е.С.).

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

#### Список литературы

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности, НП-019-15, Ростехнадзор, 2015 (с изменениями №3 (81) – 2016).

2. 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. – Issue 1. – P. 189-192.

3. Куликова С.А., Винокуров С.Е. Низкотемпературная магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации радиоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. - Т. XXX. - №6 (175). - С.109-110.

4. Куликова С.А., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Изучение состава и свойств магний-калий-фосфатной матрицы для иммобилизации актинидсодержащих радиоактивных отходов // Сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 3х томах. –2016. – С. 399-401.

5. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Громяк И.Н. Химическая и механическая устойчивость магний-калий-фосфатных компаундов для кондиционирования среднеактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. - Т. XXX. - №6 (175). - С.106-108.

6. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России, 2003.

УДК 621.039.73

Куликова С.А., Винокуров С.Е., Погодаев А.В.

## ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЙ–КАЛИЙ–ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

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

**Винокуров Сергей Евгеньевич**, к.х.н., заведующий лабораторией радиохимии,

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

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

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19

**Погодаев Антон Васильевич**, старший преподаватель кафедры сварочного производства Инженерной школы, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*Синтезированы образцы низкотемпературной минералоподобной магний-калий-фосфатной матрицы, в том числе содержащие минеральные модификаторы – волластонит и клиноптилолит. Изучено влияние минеральных модификаторов на прочностные характеристики матрицы. Определены прочность на сжатие, микротвердость и модуль упругости матрицы, являющиеся показателями качества компаундов для надежной иммобилизации радиоактивных отходов.*

**Ключевые слова:** магний-калий-фосфатная матрица, волластонит, клиноптилолит, модуль упругости, прочность на сжатие, микротвердость, механическая прочность.

## STRENGTH CHARACTERISTICS OF MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE MATRIX FOR IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE WASTES

Kulikova S.A., Vinokurov S.E., Pogodaev A.V.\*

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

\*Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

*The samples of low-temperature mineral-like magnesium potassium phosphate matrix, including those containing mineral modifiers, namely wollastonite and clinoptilolite, were synthesized. The influence of mineral modifiers on the strength characteristics of the matrix was studied. The compressive strength, microhardness and modulus of elasticity of the matrix being indicators of the quality of compounds for reliable immobilization of radioactive waste were determined.*

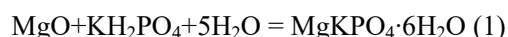
**Key words:** magnesium potassium phosphate matrix, wollastonite, clinoptilolite, modulus of elasticity, compressive strength, microhardness, mechanical strength.

### Введение

Эффективное обращение с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО), образующимися в результате деятельности предприятий атомной энергетики и представляющими серьезную экологическую опасность, является актуальной задачей. В настоящее время перед длительным контролируемым хранением или окончательным захоронением ЖРО рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиэкологическую безопасность для окружающей среды. Механическая прочность, нормируемая согласно действующих НП-019-15 [1], является одним из ключевых показателей качества компаундов для иммобилизации ЖРО. По причине реализации стратегии безопасного обращения с ЖРО [2], запрещающей сброс ЖРО низкого и среднего уровня активности в открытые гидросистемы, появились новые виды РАО сложного химического и радионуклидного состава, которые не могут быть иммобилизованы в существующие матрицы (цемент, стекло, битум, полимеры). Кроме того, будут образовываться новые виды отходов при переработке новых или ранее не

перерабатывавшихся видов отработавшего ядерного топлива (например, топливо реакторных установок ВВЭР-1000). Таким образом, продолжается поиск эффективных матричных материалов для иммобилизации РАО, оптимальных с точки зрения физико-химической стабильности получаемых компаундов.

К перспективным матричным материалам для иммобилизации ЖРО относят магний-калий-фосфатную (МКФ) матрицу  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$  [3,4], получаемую в результате реакции (1). МКФ матрица – кристаллический гексагидрат ортофосфата магния и калия, являющаяся синтетическим аналогом природного фосфатного минерала К-струвит [5]. МКФ матрица имеет кристаллическую структуру аналогично керамическим материалам, однако в отличие от них она формируется при комнатной температуре.



### Экспериментальная часть

Для синтеза образцов МКФ матрицы согласно реакции (1) использовали оксид магния,



предварительно прокаленный при 1300°C в течение 3 часов (удельная поверхность 6,6 м<sup>2</sup>/г), а также дигидроортофосфат калия, механически активированный до размера частиц 0,15-0,25 мм. Ранее было показано [6], что для образования качественной матрицы необходим избыток 10 мас% MgO относительно стехиометрии реакции (1), а для замедления скорости реакции (1) нужно использовать борную кислоту в количестве до 1,5 мас% от массы образцов. Образцы синтезировали при следующем соотношении, г: MgO : H<sub>2</sub>O : KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> = 1:2:3. Классификация всех использованных реагентов - не ниже «х.ч.».

Для изучения влияния минеральных модификаторов на механическую прочность образцов МКФ матрицы использовали волластонит (FW-200, Nordkalk) и клиноптилолит (цеолит «Сокирнит», Закарпатское месторождение). Модификаторы предварительно измельчали и отсеивали фракцию с размером частиц 0,07-0,16 мм.

В результате были приготовлены образцы МКФ матрицы кубической формы с размерами 2x2x2 см (рис.1), которые выдерживали в течение 15 суток для набора прочности. Определение прочностных характеристик (модуля упругости и прочности на сжатие) проводили с использованием универсальной испытательной машины AG-X Plus (Shimadzu, Япония), а микротвердости (по методу Берковича) на динамическом ультрамикротвердомере DUN-211S (Shimadzu, Япония).



Рис. 1 Образцы МКФ матрицы

### Результаты и обсуждение

Установлено, что введение минеральных модификаторов приводит к увеличению прочностных характеристик (табл.1). Определено оптимальное содержание минеральных модификаторов в матрице, что позволяет синтезировать образцы, прочность на сжатие (до 50 МПа) которых значительно превышает нормативные требования для цементоподобного компаунда согласно НП-019-15 (не ниже 5 МПа). Следует отметить, что увеличение прочностных характеристик МКФ матрицы с волластонитом больше, чем с клиноптилолитом. Возможно это связано с армирующим эффектом обусловленным игольчатой структурой введенного в матрицу волластонита. Подобный эффект ранее был отмечен в работе [7].

Таблица 1. Влияние минеральных модификаторов на механическую прочность образцов МКФ матрицы

Вид модификатора	Наполнение минеральными модификаторами образцов МКФ матрицы, масс.%	Раствор/связующее, л/кг	Модуль Юнга, ГПа	Прочность на сжатие, МПа
Без модификатора	-	0,50	0,8	10,7
Волластонит (CaSiO <sub>3</sub> )	9,1	0,30	1,2	19,6
	16,7	0,28	1,7	24,8
	23,0	0,26	3,3	51,1
	28,6	0,24	3,6	51,6
Цеолит	9,2	0,30	1,2	19,4
	16,7	0,28	2,7	20,1
	23,0	0,26	2,4	24,8

Определение микротвердости МКФ матрицы проводили на примере образца не содержащего минеральных модификаторов (табл.1), который является однофазным кристаллическим материалом (рис.2). На рис.3 представлены фотографии поверхности образца с отпечатками индентора. Установлено, что значение микротвердости МКФ матрицы составляет 26,2 ГПа, что значительно превышает микротвердость магниезиального цемента [8] и сравнимо с данным параметром для высокотемпературных керамических материалов [9].

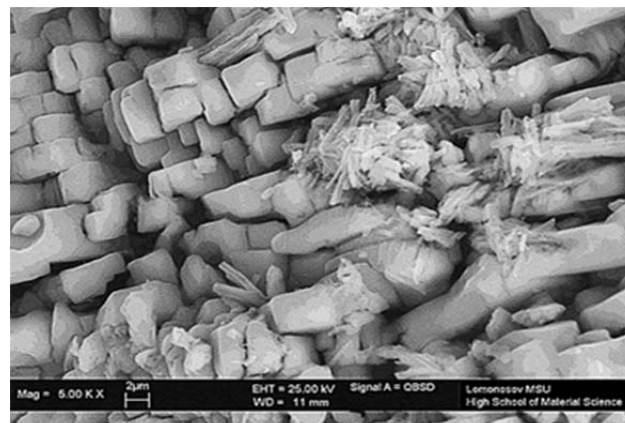
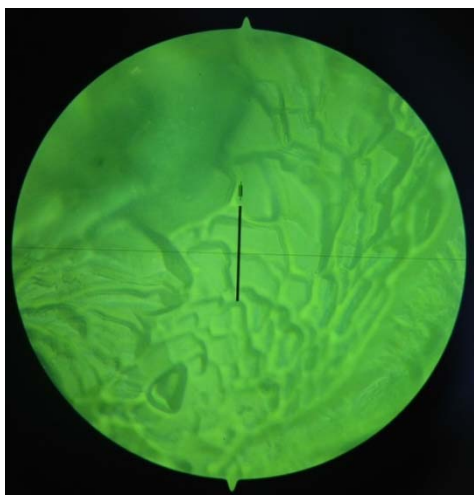
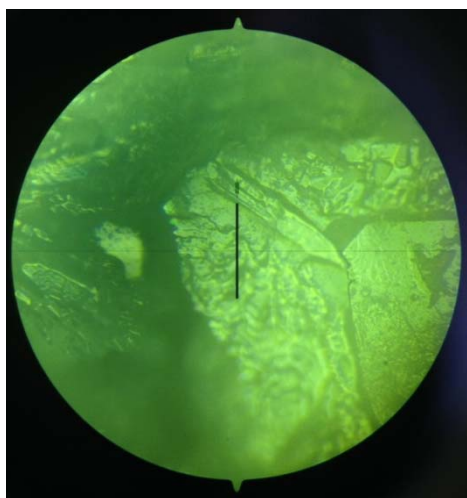


Рис. 2 СЭМ изображение МКФ матрицы в обратно-отраженных электронах



а)



б)

Рис. 3 Фотографии поверхности образца МКФ матрицы с отпечатками индентора

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

#### Список литературы

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности, НП-019-15, Ростехнадзор, 2015 (с изменениями №3 (81) – 2016).
2. Макаров Е.П. Обращение с РАО от переработки ОЯТ на ФГУП «ПО «Маяк» // Мат. конф. «Атом-Эко – 2013» - Москва – URL: [http://www.atomeco.org/mediafiles/u/files/Prezentation\\_31\\_10\\_2013/Makarov.pdf](http://www.atomeco.org/mediafiles/u/files/Prezentation_31_10_2013/Makarov.pdf).
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. – Issue 1. – P. 189-192.
4. Винокуров. С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Иммобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV. – № 3. – С. 81-88.
5. Struvite-(K),  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , the potassium equivalent of struvite – new mineral // Eur. J. Mineralogy. – 2008. – Vol. 20. – P. 629-633.
6. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Громьяк И.Н. Химическая и механическая устойчивость магний-калий-фосфатных компаундов для кондиционирования среднеактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. - Т. XXX. - №6 (175). - С.106-108.
7. Садрашева А.О. Волластонит как активная минеральная добавка к цементу // Ползуновский альманах. - 2016. - №3. – С.189-192.
8. [http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n\\_id=6367](http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=6367) (дата обращения 24.05.2017).
9. Лысенко В.И., Анисимов А.Г., Мали В.И. и др. Микротвердость керамики на основе различных нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученной разными методами // Неорганические материалы. - 2014. – Т.50. - №5. – с.577-580.

УДК 544.02

Горшкова О.С., Шестаков И.А., Сазонов А.Б.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В ГИДРОКСИЛЬНЫХ И КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУППАХ**

**Горшкова Ольга Сергеевна**, обучающаяся Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;  
**Шестаков Илья Андреевич**, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

**Сазонов Алексей Борисович**, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии,  
 e-mail: [absazonov@mail.ru](mailto:absazonov@mail.ru);

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

*Исследовано распределение трития в водных растворах ряда органических веществ, используемых в качестве пищевых добавок: аскорбиновая и лимонная кислоты, а также малеиновая кислота (транс-изомер фумаровой кислоты). Из полученных результатов следует, что при комнатной температуре тритий концентрируется в молекулах растворенных веществ и в их гидратных оболочках с константами равновесия порядка 1,7.*

**Ключевые слова:** тритий, малеиновая кислота, лимонная кислота, аскорбиновая кислота, свободная вода, связанная вода, константа равновесия реакции изотопного обмена

**THERMODYNAMIC ISOTOPE EFFECTS OF TRITIUM IN HYDROXYL AND CARBOXYL GROUP**

Gorshkova O.S., Shestakov I.A., Sazonov A.B.

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

*Distribution of tritium atoms in aqueous solutions of organic substances being used as food additives (ascorbic acid, citric acid, and maleic acid as trans-isomer of fumaric acid) has been studied experimentally. As it follows from the results obtained tritium atoms have a trend to be concentrated in the solutes as well as in their hydrate shells. Corresponding isotope equilibrium constants have an order of about 1.7.*

**Keywords:** tritium, acid maleic, acid citric, acid ascorbic, free water, bound water, isotope equilibrium constant.

Тритий, или сверхтяжелый водород – радиоактивный изотоп водорода, испускающий  $\beta$ -излучение. При распаде вне организма тритий практически не представляет опасности, так как энергия его  $\beta$ -частиц невелика (не более 18,6 кэВ), и их проникающая способность весьма низкая: они поглощаются одеждой и внешним слоем кожи. Однако присутствие трития внутри организма может представлять серьезную угрозу здоровью. Поступая в виде тритированной воды (НТО) в организм человека через желудочно-кишечный тракт, легкие или кожу, тритий способен обмениваться с атомами водорода биологически активных молекул, что приводит к увеличению периода его полувыведения [1]. В результате повышается риск возникновения отдаленных последствий облучения всего тела и отдельных его органов и тканей. Возможность накопления органически связанного трития может привести к серьезным повреждениям клеточных структур; особенно опасно встраивание его в структуру ДНК. Оценивая эффективную дозу от трития, следует учитывать то, насколько равномерно последний распределен в самих клетках биологических тканей человеческого организма.

В связи с этим целью настоящей работы стало исследование распределения трития между водой и органическими соединениями с гидроксильными и карбоксильными функциональными группами, которые используются в пищевых добавках. В качестве объектов исследования были взяты лимонная кислота, аскорбиновая кислота и

малеиновая кислота (транс-изомер фумаровой кислоты). Растворы готовили путем добавления к навеске сухого вещества известного количества тритийсодержащей дистиллированной воды с удельной активностью порядка 1 кБк/г. Полученные растворы расфасовывали в полиэтиленовые виалы для жидкостной сцинтилляционной радиометрии, измеряли их массу и помещали в эксикатор с  $\text{CaCl}_2$ . С интервалом ~1 сутки виалы извлекали, измеряли потерю массы на точных весах, после чего в них добавляли жидкий сцинтиллятор Optiphase «Hisafe» 3 (Perkin Elmer) и проводили измерение активности трития на  $\alpha$ - $\beta$ -радиометре 300 SL (Hidex). По полученным результатам строили зависимость доли потерянной активности ( $\delta A = \Delta A / A_0$ ) от доли потерянной массы ( $\delta m = \Delta m / m_0$ ). Соответствующие экспериментальные результаты (точки) приведены на рис. 1.

Полученные зависимости для растворов с начальной концентрацией более 10% укладываются на прямые, имеющие хороший коэффициент корреляции. Однако при малой начальной концентрации растворенного вещества зависимость плохо описывается прямой линией. Это можно объяснить тем, что в водном растворе используемых органических веществ, присутствуют две формы воды: свободная и связанная (гидратная). На начальном этапе сушки преимущественно происходит испарение только свободной воды: до тех пор, пока вся оставшаяся вода не будет связана органическим веществом. На следующем этапе

сушки испаряется только связанная вода, однако переход между этими двумя этапами не имеет четкой границы.

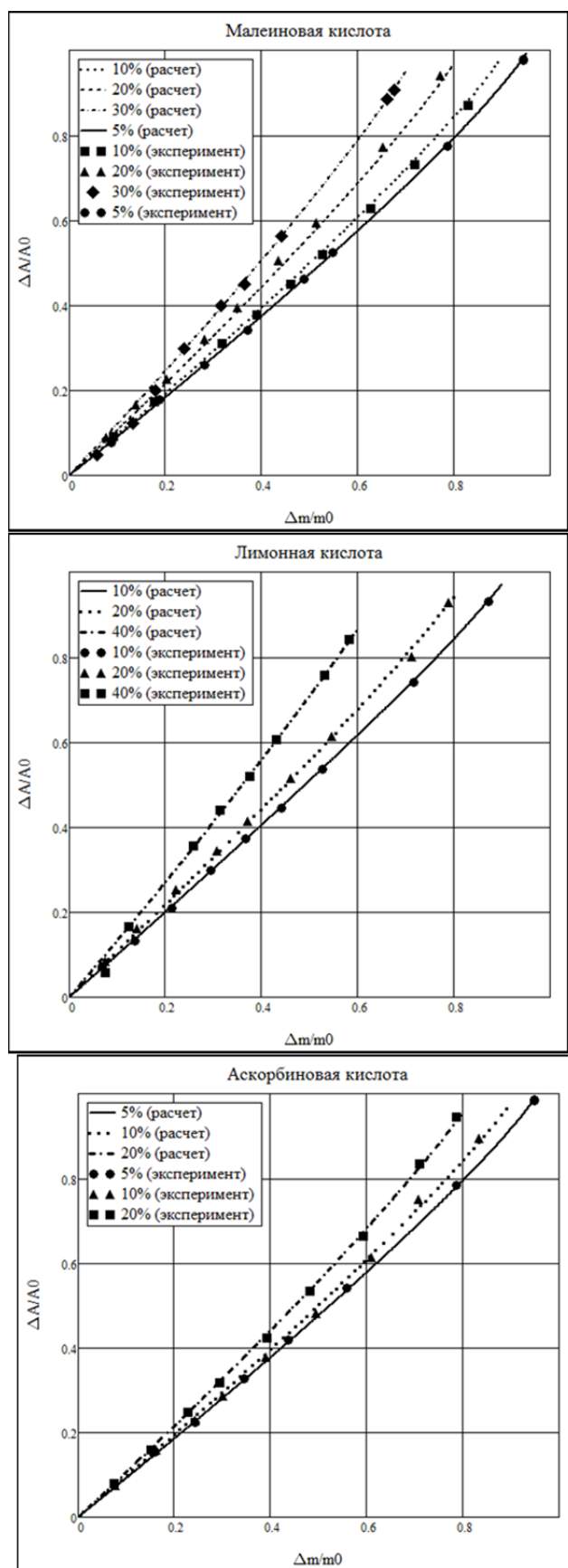


Рис. 1. Относительные потери активности трития как функция относительных потерь массы растворами углеводов

Для обработки первичных экспериментальных данных использовалась модель, представляющая собой результат решения уравнений материального баланса и изотопного равновесия в рассматриваемой системе. В рамках этой модели

$$\frac{d\delta A}{d\delta m} = \frac{(1 - \delta A) \sum_i \alpha_i \varphi_i}{\alpha_\Phi (1 - \delta m) \left[ (1 - x_m) \sum_i \alpha_i \varphi_i + x_m K_{21} \right]}, \quad (1)$$

где  $i = 1$  соответствует свободной, а

$i = 2$  – связанной воде;

$\alpha_i$  – коэффициент распределения трития между свободной и  $i$ -ой формой воды ( $\alpha_1 \equiv 1$ ),

$\varphi_i$  – доля соответствующей формы,

$\alpha_\Phi$  – коэффициент распределения трития между свободной водой и уходящим паром,

$K_{21}$  – коэффициент распределения трития между свободной водой и органическим веществом.

Величина  $x_m$  – текущая массовая доля органического вещества, связанная с относительной потерей массы соотношением

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

где  $x_0$  – начальная массовая доля органического вещества в растворе. Доля связанной воды  $\varphi_2$  при каждом значении  $x_m$  рассчитывалась как

$$\varphi_2 = \frac{\mu \cdot n \cdot x_m}{1 - x_m}, \quad (3)$$

на основании гидратного числа  $n$  (см. далее табл. 1), определяемого из спектральных данных ( $\mu$  – отношение молярных масс воды и органического вещества). Учитывая, что молекула воды содержит два, а молекула органического вещества –  $N$  атомов водорода, способных к изотопному обмену, можно найти константу равновесия реакции изотопного обмена трития между водой и органическим веществом:

$$K = \frac{2 \cdot K_{21}}{N \cdot \mu}. \quad (4)$$

Решение дифференциального уравнения (1) проводилось численно с использованием программного пакета MathCad 15. Обработка данных эксперимента осуществлялась путем подбора параметров  $\alpha_2$  и  $K_{21}$  для каждого углевода, минимизирующих среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений  $\delta A$  от экспериментальных. Соответствующие расчетные зависимости представлены на рис. 1 сплошными линиями.

Экспериментально полученные значения констант равновесия реакций изотопного обмена качественно подтверждаются их теоретическими оценками, в основу которых положены методы квантовой химии и статистической термодинамики. Для расчета силовых полей молекул воды и



органических веществ в равновесной геометрии, а также для определения частот колебаний (замещенных и незамещенных молекул) использовалась программа NureChem 7; расчеты проводили полуэмпирическими методами AM1 и PM3, для которых ранее была показана их адекватность [2]. Значения сумм по состояниям определяли в приближении независимых гармонических осцилляторов. Поступательные и вращательные состояния не суммировали, так как в

жидкости соответствующие виды движений приобретают характер низкочастотных межмолекулярных колебаний, практически не дающих вклада в изотопный эффект. Константу равновесия рассчитывали как отношение произведений сумм по состояниям продуктов реакции и реагентов. Экспериментальные и расчетные значения констант равновесия приведены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные и теоретически рассчитанные константы изотопного обмена (293 К)

Вещество	$n$	$\alpha_2$	$K_{21}$	$K$ (эксп.)	$K$ (AM1)	$K$ (PM3)
Малеиновая кислота	8	1,67	0,22	1,42	1,63	1,75
Лимонная кислота	8	1,78	0,32	1,73	1,69	1,54
Аскорбиновая кислота	12	1,78	0,37	1,79	1,57	1,62

О том, что тритий концентрируется в гидратных оболочках исследуемых органических веществ, говорит коэффициент распределения трития между свободной и связанной водой  $\alpha_2$ , имеющий значения около 1,7 при 293 К во всех рассмотренных случаях. Коэффициенты распределения трития между связанной и свободной водой для исследуемых органических веществ оказываются выше, чем аналогичные значения для углеводов, представленные в работе [3]. Можно предположить, что существенное накопление трития в воде гидратных оболочек связано с наличием подвижного атома водорода в молекулах исследованных веществ.

Как следует из данных в табл. 1, оба использованных метода квантовой химии дают близкие значения  $K$ , которые, в свою очередь, разумно согласуются с экспериментальными данными. Значения констант при температуре 293 К, лежащие в интервале от 1,4 до 1,8, указывают на то, что изотопное равновесие в системе «вода – органическое вещество» значительно смещено в сторону замещения водорода гидроксильных и

карбоксильных групп на тритий исследованных веществ.

Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают, что тритий способен с большим коэффициентом распределения накапливаться в молекулах и в гидратных оболочках растворенных органических веществ, имеющих кислую реакцию.

#### Список литературы

1. Baumgärtner F., Donhaerl W. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature // Analytical and bioanalytical chemistry. 2004. V. 379. № 2. P. 204-209.
2. Шестаков И.А., Мариянац А.О., Горшкова О.С., Йе Ко Ко Хтун, Сазонов А.Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. №6 (175). С. 62-64.
3. 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.

УДК 544.02

Кондакова Ю.В., Шестаков И.А., Сазонов А.Б.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В АМИДАХ И АМИНОКИСЛОТАХ

Кондакова Юлия Владимировна, аспирант 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, e-mail: [absazonov@mail.ru](mailto:absazonov@mail.ru);

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Проведено исследование распределения трития в виде тритиевой воды в растворах амидов и аминокислот. В качестве объекта для исследования использовались простейший амид – карбамид, и простейшая аминокислота – глицин. Полученные результаты позволяют судить о концентрировании трития в гидратных оболочках растворенного вещества и его функциональных группах.*

**Ключевые слова:** карбамид, глицин, тритий, водные растворы, изотопные эффекты

## THERMODYNAMIC ISOTOPE EFFECTS OF TRITIUM IN AMIDS AND AMINOACIDS

Kondakova J.V., Shestakov I.A., Sazonov A.B.

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

*A study of tritium distribution in aqueous solutions of amids and aminoacids has been performed. Urea and glycine were studied as the simplest substances of amid and aminoacid series. Tritium enrichment in hydration shells and functional groups of solutes was observed.*

**Keywords:** urea, glycine, tritium, aqueous solutions, isotopic effects.

Тритий в виде тритиевой воды (НТО), попадая в организм, быстро включается в водородный обмен и распределяется по всем тканям и органам. Основной проблемой дозиметрии инкорпорированного трития является оценка влияния его излучения на клеточном и субклеточном уровне. Считается, что тритий в клетках распределяется равномерно. Тем не менее, имеется ряд публикаций [1, 2], в которых указывается на преимущественное концентрирование трития в различных биологически важных веществах. Однако полученные в этих работах коэффициенты распределения трития для веществ со сходной молекулярной структурой плохо согласуются между собой и не могут использоваться для решения поставленной задачи.

Одним из основных классов соединений, представленных в биологических объектах, являются белки. Они выполняют множество важных функций: структурную, каталитическую, энергетическую и др. Молекулы всех без исключения белков содержат атомы водорода, способные к быстрому изотопному обмену. Таким образом, для оценки дозовой нагрузки, создаваемой излучением инкорпорированного трития, на отдельные клеточные структуры необходимо знать коэффициенты распределения трития между водой и структурными единицами белка – аминокислотами. Для решения этой проблемы нами было проведено

исследование распределения трития в растворах простейшей аминокислоты – глицина. Кроме того, для сравнения изотопных эффектов на функциональных группах, содержащих азот, аналогичное распределение было исследовано в случае раствора одного из простейших амидов – карбамида (мочевины).

В эксперименте использовались глицин (ч, ГОСТ 5860-75) и карбамид (ГОСТ 6691-53, содержание не менее 99,5%). Растворы готовились из навески сухого вещества и дистиллированной воды с добавлением метки НТО до достижения удельной активности раствора 1-2 кБк/г. Полученные растворы расфасовывались в полиэтиленовые виалы для жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (масса каждого образца составляла около 2 г) и помещались в эксикатор с  $\text{CaCl}_2$ . Из эксикатора образцы извлекались с интервалом около 1 сут, измерялась потеря массы, после чего в образец добавлялся жидкий сцинтиллятор Optiphase Hisafe 3 (10 мл). Активность образца определялась с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Hidex SL300. 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.

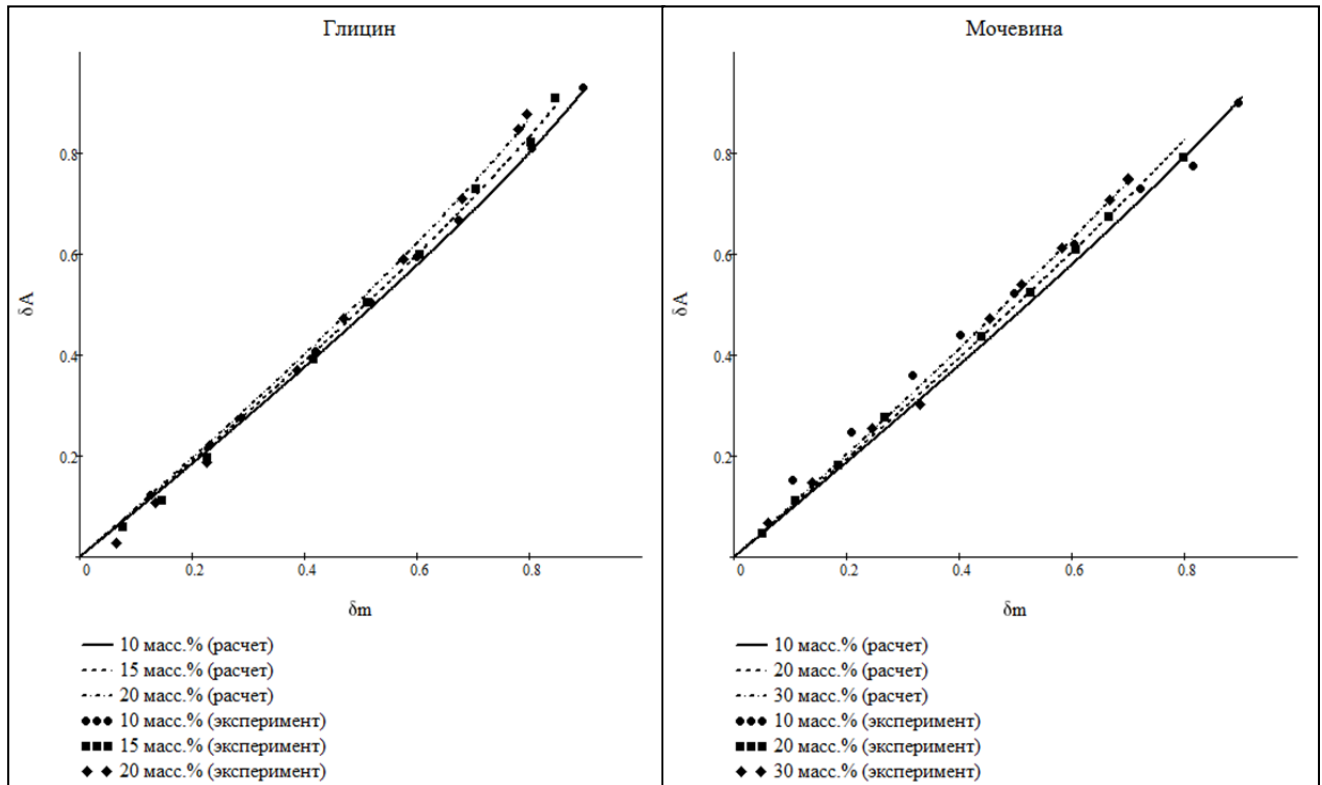


Рисунок 1. Относительная потеря активности растворов как функция потери массы.

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:

$$\frac{d\delta A}{d\delta m} = \frac{(1 - \delta A) \sum_i \alpha_i \varphi_i}{\alpha_\Phi (1 - \delta m) \left[ (1 - x_m) \sum_i \alpha_i \varphi_i + x_m K_{21} \right]}, \quad (1)$$

где  $i = 1$  соответствует свободной, а  $i = 2$  – связанной воде;

$\alpha_i$  – коэффициент распределения трития между свободной и  $i$ -ой формой воды ( $\alpha_1 = 1$ );

$\varphi_i$  – доля соответствующей формы;

$\alpha_\Phi$  – коэффициент распределения трития между свободной водой и паром (около 1,1 при 293 К);

$K_{21}$  – коэффициент распределения между свободной водой и органическим веществом.

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 углевода в растворе. Доля связанной воды  $\varphi_2$  при каждом значении  $x_m$  рассчитывалась следующим образом:

$$\varphi_2 = \frac{\mu \cdot n \cdot x_m}{1 - x_m}, \quad (3)$$

где  $n$  – гидратное число;

$\mu$  – отношение молярной массы воды к молярной массе растворенного вещества.

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

$$K = \frac{2 \cdot K_{21}}{N \cdot \mu}. \quad (4)$$

Обработка результатов эксперимента проводилась путем подбора  $\alpha_2$ ,  $K_{21}$  и  $n$  для каждого соединения до достижения минимального среднеквадратичного отклонения расчетных значений  $\delta A$  от экспериментальных. Начальные значения  $n$  принимались равными значениям гидратных чисел, представленных в [3]. В рамках описываемой модели испарения воды из раствора предполагалось, что изотопный обмен между водой и выпадающей в осадок твердой фазой не имеет места, в результате чего изотопный состав растворенного соединения и этого соединения 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.

Теоретическая возможность концентрирования трития в гидратных оболочках и аминоклуппах молекул исследуемых веществ оценивалась методами квантовой статистики. Для этого на начальном этапе проводили расчеты силового поля в молекулах воды, глицина и мочевины программы HyperChem полуэмпирическими методами AM1 и PM3 (расчет молекулы глицина проводился для случая образования им цвиттер-иона). После этого определялись теоретические частоты собственных колебаний молекул, в том числе – молекул, в которых один из атомов водорода, способных к изотопному обмену, замещался на атом трития. Суммы по состояниям замещенных и незамещенных изотопных форм рассчитывались в приближении независимых гармонических осцилляторов:

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

где  $s$  – число симметрии молекулы;

$N_v$  – число колебательных степеней свободы;

$\omega_i$  – 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 и квантовохимических расчетов представлены в табл.1.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные константы изотопного обмена при 293 К

Соединение	$n$	$\alpha_2$	$K_{\text{эксп.}}$	$K_{AM1}$	$K_{PM3}$
Глицин	6	1,30	1,66	1,91	1,70
Мочевина	6	1,20	1,33	1,56	1,14

Как следует из табл. 1, квантово-статистические расчеты констант равновесия дают результаты, качественно согласующиеся с экспериментальными значениями. Так, согласно и расчетам с использованием обоих методов квантовой химии, и данным эксперимента, тритий концентрируется как в молекулах мочевины и глицина, так и в молекулах воды их гидратных оболочек. Отсутствие хорошего количественного согласия вызвано, очевидно, тем, что влиянием растворителя на силовое поле молекул пренебрегали.

Согласно результатам настоящей работы, смещение изотопного равновесия в сторону тритиевых форм азотсодержащего соединения сильнее выражено в случае заряженной аминоклуппы глицина. Константа равновесия реакции изотопного обмена сопоставима с таковой для углеводов. В то же время коэффициент распределения трития между свободной и гидратной водой для исследуемых азотистых соединений несколько ниже, чем для соединений с гидроксильными группами [4].

#### Список литературы

1. Baumgärtner F., Donhaerl W. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature // Analytical and bioanalytical chemistry. 2004. V. 379. № 2. P. 204-209.
2. Wierczinski B., Müllen G., Rosenhauer S. Tritium enrichment from aqueous solutions using cryosublimation of mono- and polysaccharides // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2008. V. 277. № 1. P. 19-22.
3. Burakowski A., Glinski J. Hydration numbers of nonelectrolytes from acoustic methods // Chemical reviews. 2011. V. 112. № 4. P. 2059-2081.
4. 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.

УДК 544.726+546.65

Ванин И.А., Касимов А.Т., Обручникова Я.А.

## КИНЕТИКА СОРБЦИИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ

**Ванин Иван Александрович**, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: [tid@rctu.ru](mailto:tid@rctu.ru);

**Касимов Артур Тагирович**, студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

**Обручникова Яна Андреевна**, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

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

*Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика сорбции тяжелых металлов (никеля, железа и меди) синтетическими неорганическими ионообменниками из водных растворов. Кинетические кривые сорбции никеля, железа и меди с наиболее высокой степенью корреляции описываются уравнением псевдо-второго порядка с константами скорости 0,0237, 0,0234 и 0,0279 г·мг<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>, соответственно.*

**Ключевые слова:** кинетика, тяжелый металл, сорбция, синтетический неорганический ионообменник, уравнение псевдо-второго порядка.

## SORPTION KINETICS OF HEAVY METALS BY SYNTHETIC INORGANIC ION EXCHANGERS

Vanin I.A., Kasimov A.T., Obruchnikova Y.A.

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

*Kinetics of sorption of heavy metals by the synthetic inorganic ion exchangers from aqueous solutions was studied by the method of limited volume of solution. Kinetic curves of sorption of nickel, iron and copper with the highest degree of correlation are described by the equation of pseudo-second order with rate constants 0.0237, 0.0234 and 0.0279 g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, respectively.*

**Key words:** kinetics, heavy metal, sorption, synthetic inorganic ion exchanger, equation of pseudo-second order.

Среди загрязняющих веществ тяжёлые металлы и их соединения отличаются распространённостью и высокой токсичностью. Тяжелые металлы широко применяются в различных отраслях промышленности, поэтому, для сохранения окружающей среды возникает необходимость очистки стоков, которую из-за низкой концентрации металлов целесообразно проводить сорбционным методом.

Для извлечения тяжелых металлов используются сорбционные материалы различного типа, среди которых высокой селективностью и механической прочностью отличаются неорганические ионообменники [1], в том числе на основе феррицианидов, полученных в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева [2].

Цель работы – получение кинетических характеристик сорбции ионов железа, никеля и меди этими неорганическими ионообменниками.

Сорбцию ионов железа и меди неорганическими ионообменниками на основе феррицианидов, внедрённых в матрицу ионообменной смолы – сильноосновного анионита АВ-17, изучали в статических условиях при комнатной температуре из водных растворов в диапазоне pH 1÷7.

Содержание комплексообразователя в сорбенте на основе феррицианида (ФЦС-1) составляло 36 %.

Перед сорбцией феррицианидный сорбент переводили в Н-форму контактированием в растворе хлороводородной кислоты с концентрацией 0,3 моль/л в течение трех суток.

Для определения концентрации тяжелых металлов в растворах использовали фотоколориметрический метод анализа. Оптическую плотность растворов оценивали, используя фотоколориметр марки КФК-3-01.

Методом ограниченного объема раствора [3] были изучены кинетические характеристики сорбции тяжелых металлов выбранным неорганическим ионообменником. Сорбцию металлов из растворов проводили при комнатной температуре. После контакта фаз при интенсивном перемешивании на встряхивателе ЛАБ-ПУ-1 и их разделения определяли концентрацию элемента в растворе ( $C$ , ммоль/дм<sup>3</sup>) и по балансовому соотношению рассчитывали сорбционную емкость ( $CE$ , ммоль/г).

Интегральные кинетические кривые сорбции меди, железа и никеля представлены на рисунке 1.

Зависимость сорбционной емкости металлов от времени имеет характерную выпуклую форму. Равновесие сорбции устанавливается за 35–50 минут.

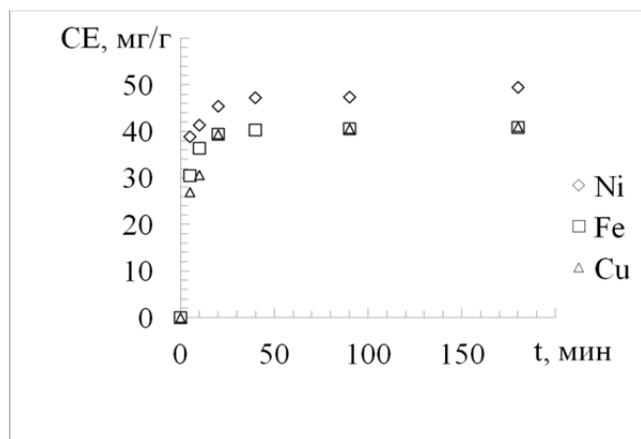


Рисунок 1. Интегральные кинетические кривые сорбции тяжелых металлов синтетическим неорганическим ионообменником ФЦС-1

Экспериментальные данные по кинетике сорбции были линеаризованы по уравнениям моделей: псевдо-первого, псевдо-второго порядка, внутренней диффузии. Математическую обработку экспериментальных кинетических данных осуществляли путем их линеаризации по следующим уравнениям [4]:

1. Модель псевдо-первого порядка

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - (k_1 / (2,303 \cdot t))$$

2. Модель псевдо-второго порядка

$$t/Q_t = 1/(k_2 \cdot Q_e^2) + 1/Q_e \cdot t$$

3. Модель внутренней диффузии

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{0,5} + C$$

где  $Q_e$  – равновесная сорбционная емкость, мг/г;  
 $Q_t$  – сорбционная емкость в момент времени  $t$ , мг/г;

$k_1$  ( $k_2$ ) – константа скорости псевдо-первого (псевдо-второго) порядка,  $\text{мин}^{-1}$  ( $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ );

$k_{id}$  – константа скорости внутренней диффузии,  $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$ ;

$C$  – начальная скорость сорбционного процесса,  $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Линеаризованные кинетические кривые представлены на рисунках 2–4.

Значения констант скоростей сорбции никеля, железа и меди, рассчитанные для приведенных ранее кинетических моделей, представлены в таблице.

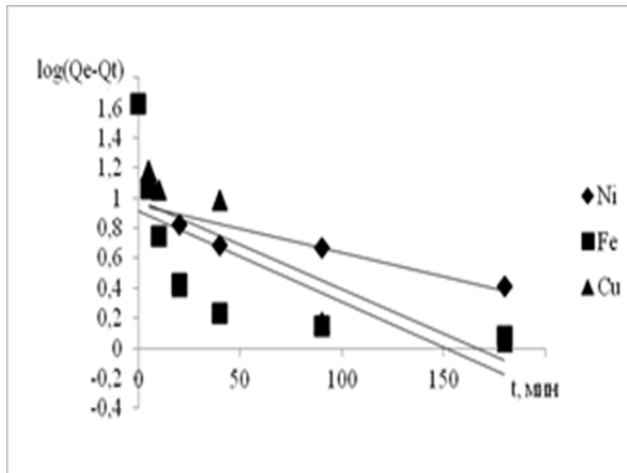


Рисунок 2. Зависимость  $\lg(Q_e - Q_t)$  от времени  $t$  для сорбции тяжелых металлов синтетическим неорганическим ионообменником ФЦС-1

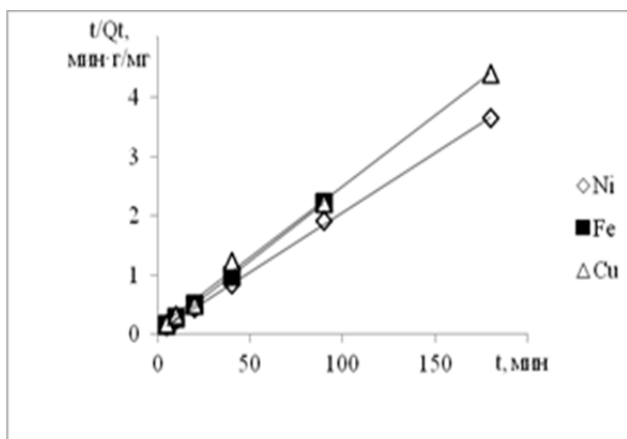


Рисунок 3. Зависимость  $t/Q_t$  от времени  $t$  для сорбции тяжелых металлов синтетическим неорганическим ионообменником ФЦС-1

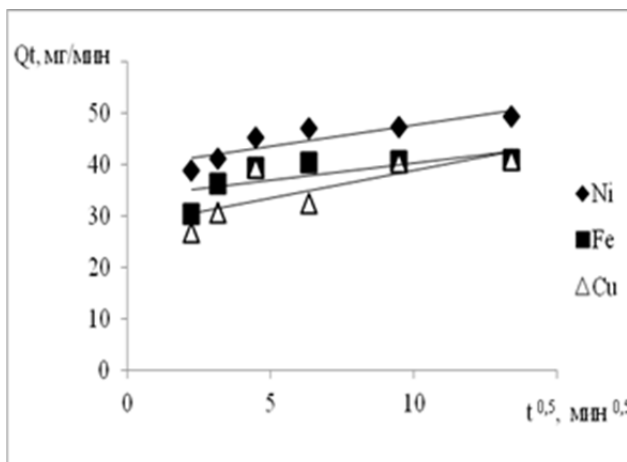


Рисунок 4. Зависимость  $Q_t$  от времени  $t^{0,5}$  для сорбции тяжелых металлов синтетическим неорганическим ионообменником ФЦС-1

Таблица. Значения констант скоростей сорбции рения импрегнатом К-ТАА из сернокислых растворов

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	$R^2$	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$R^2$	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	$R^2$
Ni					
0,0030	0,329	0,0237	0,997	0,0160	0,001
Fe					
0,0138	0,487	0,0234	0,999	0,6850	0,518
Cu					
0,0136	0,651	0,0279	0,999	1,0860	0,604

Как видно из таблицы, с наиболее высокой степенью корреляции линеаризованные кинетические кривые описываются уравнением псевдо-второго порядка, которая учитывает химическое взаимодействие в процессе сорбции.

Таким образом, в работе изучена кинетика сорбции никеля, железа(III) и меди (II) гранулированным синтетическим ионообменником на основе феррицианида. Кинетические данные описываются уравнением псевдо-второго порядка.

*Авторы выражают благодарность научному руководителю д.т.н., профессору кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Трошкиной Ирине Дмитриевне.*

*Работа проведена при финансировании Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении*

*субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEFI58015X0004).*

#### Литература

1. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М.: Изд-во Мир, 1966. –189 с.
2. Ванин И.А., Чернышов С.В., Обручникова Я.А., Трошкина И.Д. Извлечение ионов тяжелых металлов и радионуклидов синтетическими неорганическими ионообменниками // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXX, № 6 (175). –М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. –118 с. –С. 44-45.
3. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979. – 336 с.
4. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // J. of Hazardous Materials. – 2006. – Vol. 136. – P. 681-689.

УДК 621.039.59

Нагубнева М.И., Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П., Остропиков В.В.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА КАК ОБЪЕКТ ЭКСПОРТНОГО КОНТРОЛЯ

**Нагубнева Мария Игоревна**, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ (ИМСЭН – ИФХ);

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

**Магомедбеков Эльдар Парпачевич**, директор Института материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ (ИМСЭН – ИФХ);

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

**Остропиков Владимир Васильевич**, к.х.н., главный специалист Департамента международного сотрудничества, Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом», Москва Россия  
119017, Москва, ул. Большая Ордынка, д. 24

*На примере PUREX-процесса рассмотрены вопросы экспортного контроля и передачи информации, связанной с технологией и оборудованием процесса переработки отработавшего ядерного топлива. Обсуждаются возможные дополнения к действующим Контрольным спискам.*

**Ключевые слова:** экспортный контроль, переработка ОЯТ, PUREX-процесс, Контрольный список

## CHEMICAL TECHNOLOGY OF PROCESSING OF SPENT NUCLEAR FUEL AS THE OBJECT OF EXPORT CONTROL

Nagubneva M.I., Chizhevskaya S.V., Magomedbekov E.P., \*Ostropikov V.V.

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

\*State Atomic Energy Corporation “Rosatom”, Moscow, Russia

*On the example of PUREX-process the export control and the transfer of information, connected with the technology and equipment of processing of spent nuclear fuel, has been considered. The possible additions to Commerce Control Lists have been discussed.*

**Key words:** export control, processing of SNF, PUREX-process, Commerce Control List

Переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) – это многостадийная технология, включающая множество различных процессов и операций (рис. 1) [1]. В связи с тем, что переработка ОЯТ предполагает выделение ядерных материалов, в частности плутония, она рассматривается как один из наиболее чувствительных переделов ядерного топливного цикла. Поэтому вопросам контроля за передачей оборудования и технологий переработки ОЯТ уделяется пристальное внимание.

На международном уровне Руководящими принципами Группы ядерных поставщиков (ГЯП) [2] определены дополнительные условия, которые должны соблюдать страны-экспортеры при передаче установок для переработки ОЯТ: участие импортирующих государств в Договоре о нераспространении ядерного оружия и выполнение обязательств по нему, обеспечение физической защиты (технические и организационные меры по сохранности ядерных установок и ядерных

материалов), наличие межправительственного соглашения, содержащего соответствующие заверения, выполнение соглашения с МАГАТЭ о применении гарантий и Дополнительного протокола к нему, информирование Совета Безопасности (СБ) ООН об осуществлении эффективного экспортного контроля (в соответствии с Резолюцией СБ ООН 1540), соблюдение норм безопасности МАГАТЭ, участие в международных конвенциях по безопасности, а также ряд других условий. Законодательство РФ относит экспорт товаров, связанных с переработкой ОЯТ, к категории критичной ядерной продукции, экспорт которой возможен лишь на основании решений Правительства РФ [3]. Ввиду многостадийности переработки ОЯТ идентификация тех или иных элементов с позиций экспортного контроля (соотнесение товаров и технологий с позициями контрольных списков) является достаточно сложной задачей.



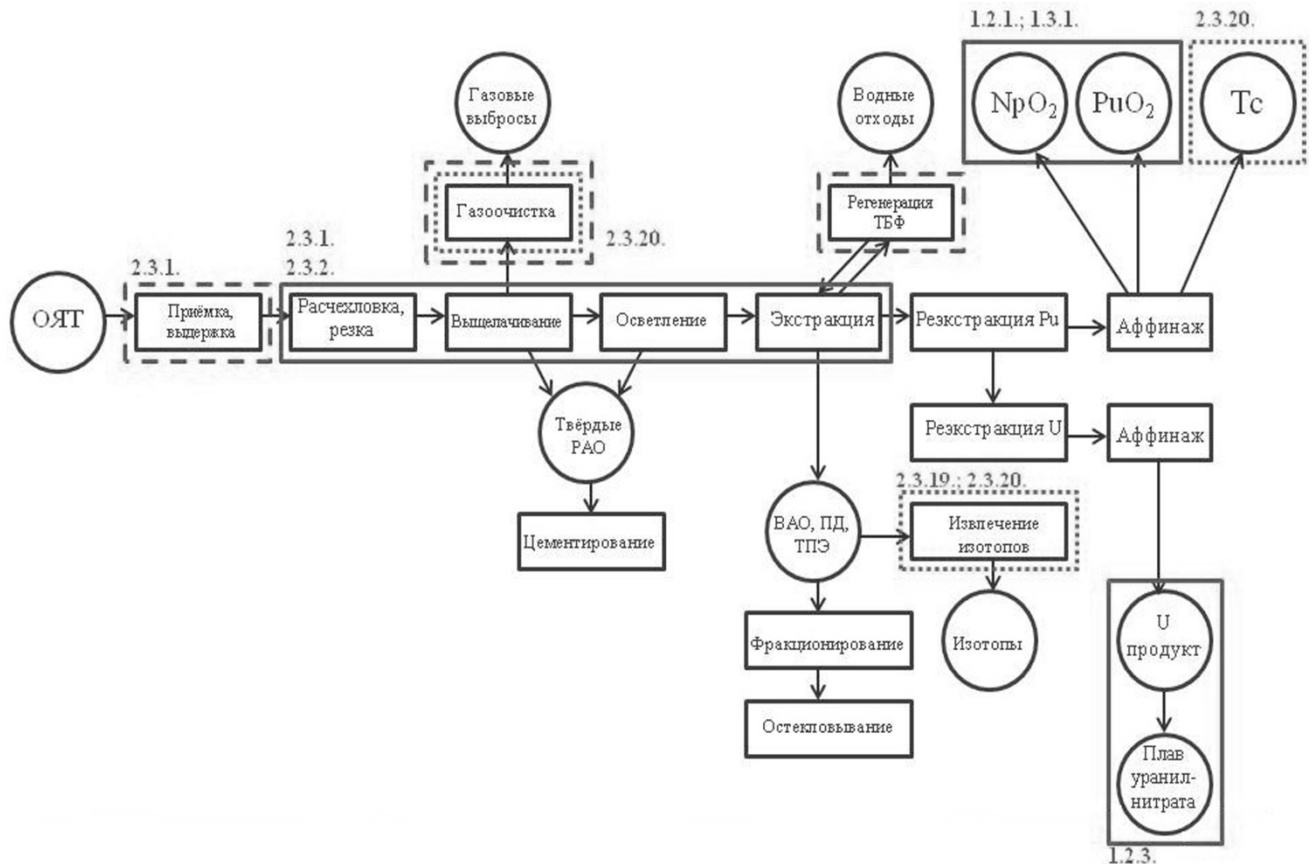


Рис. 1. Блок-схема PUREX-процесса с позиций экспортного контроля (пояснения в тексте). РАО – радиоактивные отходы; ВАО – высокоактивные отходы; ТПЭ – трансплутониевые элементы

В настоящее время на территории РФ действуют утвержденные Президентом РФ шесть Контрольных списков, охватывающих все виды контролируемых товаров и технологий, включая товары ядерного и двойного назначения [4].

Товары и технологии, используемые в ядерной области, соотносятся с двумя Контрольными списками: Списком ядерных материалов, оборудования, специальных неядерных материалов и соответствующих технологий, подпадающих под экспортный контроль, утвержденным Указом Президента РФ от 14.02.96 № 202 (Исходный) [5], и Списком оборудования и материалов двойного назначения и соответствующих технологий, применяемых в ядерных целях, в отношении которых осуществляется экспортный контроль, утвержденным Указом Президента РФ от 14.01.2003 г. № 36 (Двойной ядерный) [6].

Цель настоящей работы – экспертный анализ одного из наиболее распространенных вариантов переработки ОЯТ – PUREX-процесса с позиций экспортного контроля.

Головные операции PUREX-процесса (рис. 1) связаны с выдержкой отработавших тепловыделяющих сборок в бассейнах-хранилищах и последующей резкой твэлов в отделении разделки, оснащённом дистанционно-управляемой техникой. После этого части твэлов поступают в аппараты периодического или непрерывного действия (диссольтеры) для выщелачивания ценных компонентов (прежде всего, урана и плутония)

концентрированной  $\text{HNO}_3$  и последующего осветления. Газообразные продукты деления (ПД) направляют в систему газоочистки, нерастворимые ПД подлежат иммобилизации и захоронению. В процессе экстракции трибутилфосфатом в инертном разбавителе уран и плутоний отделяют от ПД, большая часть которых остается в рафинате. После упаривания рафинат, содержащий ПД, поступает на стадию фракционирования и последующего остекловывания.

Если бы рассматривался уникальный случай экспорта всей установки (все технологические операции), то она подпадала бы под пункт 2.3. Исходного списка «Установки переработки ОЯТ». Чаще передаются отдельные элементы или материалы технологической схемы, которые подпадают под те или иные пункты Контрольных списков. С учетом определения понятия «технология» в Контрольных списках «...специальная информация, которая требуется для разработки, производства и использования любого предмета, включенного в Список» [4], контролю подлежат в т.ч. и отдельные параметры тех или иных технологических процессов (температура, концентрация, кислотность и т.п.).

С позиций экспортного контроля, например, выдержка ТВС рассматривается как операция, относящаяся к переработке ОЯТ, лишь в том случае, если эта стадия включает элементы технологии последующих стадий переработки. В противном случае ее следует контролировать так же, как и

процессы, связанные с технологией получения и использования ядерного топлива.

При анализе процесса переработки ОЯТ следует принимать во внимание не только раздел, относящийся непосредственно к этому вопросу, но и пункты, включающие ядерные материалы и изотопы, например, уран (как природный, так и обогащенный), плутоний-239, торий и другие. Схема PUREX-процесса подпадает и под ряд пунктов Двойного ядерного списка, в частности, выделение изотопов таких, как тритий (2.3.17), радий-226 (2.3.12), калифорний-253 (2.3.19) и др.

В соответствии с Двойным ядерным списком оборудование, которое используется для обеспечения безопасности проведения процессов переработки ОЯТ или их дистанционного обслуживания, например, высокоплотные окна радиационной защиты, радиационно-стойкие телевизионные камеры или объективы для них, дистанционные манипуляторы и т.д. подлежит контролю. Подпадание под экспортный контроль определяется соответствием технических параметров оборудования параметрам, указанным в Контрольном списке (перечень контролируемого оборудования может изменяться в зависимости от организации процесса).

Не подпадает под контроль только та часть технологии, которая связана с обращением с радиоактивными отходами. Согласно Федеральному закону «Об атомной энергии» [6] радиоактивные отходы определяются как ядерные материалы и радиоактивные вещества, дальнейшее использование которых не предусматривается.

Таким образом, в соответствии с Контрольными списками, под действие тех или иных пунктов подпадают определенные части PUREX-процесса, указанные на рис. 1. В сплошной рамке – стадии, подпадающие под критичный экспорт (Исходный список); пунктиром выделены стадии, которые отдельно от производства не контролируются, но если они содержат элементы технологии, то также подпадают под действие Исходного списка; частым пунктиром обозначены стадии, подпадающие под действие Двойного ядерного списка.

Передача технологии в соответствии с Контрольными списками может происходить и в виде публикаций или отчетов, содержащих определенную информацию об условиях и параметрах проведения процессов. Исключения, предусмотренные Контрольными списками, составляют фундаментальные исследования, а также информация, находящаяся в общественном владении. В этом случае при анализе необходимо указать ссылки на литературу и другие открытые источники.

С увеличением прогресса в сфере ядерной энергетики и созданием новых вариантов технологических схем переработки ОЯТ Контрольные списки неизбежно будут дополняться. Так, например, разрабатываемые весьма

перспективные неводные методы [1] в Контрольных списках не упоминаются. Если же их рассматривать как аналоги водных (выщелачивание компонентов топлива, разделение изотопов и ядерных материалов, отделение отходов и их переработку), то очевиден их контроль в перспективе. Однако для внесения новых пунктов в Контрольные списки требуется их детальная проработка, а, следовательно, участие специализированных лабораторий и организаций.

На основании результатов анализа PUREX-процесса с позиций экспортного контроля можно заключить, что он предполагает сопоставление всех элементов технологии ОЯТ с Контрольными списками, а также учет дополнительных условий, установленных как на государственном, так и на международном уровне. Об этом необходимо помнить и в случае опубликования или передачи информации, содержащей технологические параметры, связанные с технологией переработки ОЯТ.

#### Список литературы

1. Степанов С.И. Радиохимическая переработка отработавшего ядерного топлива: в 2 ч. – Ч. 1. Водно-химические методы. – 144 с.; Ч. 2. – Неводные методы. – 96 с. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013.
2. INFCIRC/254/Rev.13/Part 1 и INFCIRC/254/Rev.10/Part.2. Доступно на сайте МАГАТЭ (<https://www.iaea.org>).
3. Постановление Правительства Российской Федерации от 15.12.2000 № 973 (ред. от 09.10.2015) "Об экспорте и импорте ядерных материалов, оборудования, специальных неядерных материалов и соответствующих технологий" Источник: «КонсультантПлюс» [www.consultant.ru](http://www.consultant.ru).
4. Сборник «Нормативные документы Российской Федерации в области экспортного контроля» [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.ippe.ru/nd/exp-cont/sb2/main.htm> (дата обращения 19.05.2017).
5. Указ Президента Российской Федерации от 14.02.1996 N 202 (ред. от 01.09.2014) "Об утверждении Списка ядерных материалов, оборудования, специальных неядерных материалов и соответствующих технологий, подпадающих под экспортный контроль"; Указ Президента Российской Федерации от 14.01.2003 № 36 (ред. от 01.09.2014) «Об утверждении Списка оборудования и материалов двойного назначения и соответствующих технологий, применяемых в ядерных целях, в отношении которых осуществляется экспортный контроль» Источник: «КонсультантПлюс» [www.consultant.ru](http://www.consultant.ru).
6. Федеральный закон от 21.11.1995 № 170-ФЗ (ред. от 03.07.2016) «Об использовании атомной энергии» «КонсультантПлюс» [www.consultant.ru](http://www.consultant.ru).

УДК 661.834:661.882.27

Корнев П.В., Жуков А.В., Чижевская С.В.

## СИНТЕЗ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИТАНОВОГО ПРЕКУРСОРА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СОЛЕВОГО ГИДРОЛИЗА

**Корнев Павел Валентинович**, аспирант 3-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: pas-kornev@rambler.ru

**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.

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

*Обсуждаются результаты твердофазного синтеза  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с использованием титанового прекурсора, полученного методом солевого гидролиза тетрахлорида титана в растворе хлорида лития. Определены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие получение  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза.*

**Ключевые слова:** пентатитанат лития, твердофазный синтез, метод солевого гидролиза титанового прекурсора

## SYNTHESIS OF $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ USING OF TITANIUM PRECURSOR OBTAINED BY SALT HYDROLYSIS METHOD

Kornev P.V., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

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

*The article focuses on the results of solid phase synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  with the use of titanium precursor obtained by the method of salt hydrolysis of titanium tetrachloride in a solution of lithium chloride. Optimal process parameters for the  $\text{TiO}_2$  production in the form of anatase are specified.*

**Key words:** lithium pentatitanate, solid phase synthesis, salt hydrolysis method for titanium precursor

Современные требования к аккумуляторам предполагают, прежде всего, их долговечность, безопасность, надежность в работе и невысокую стоимость. В связи с этим перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы вытесняют более громоздкие и менее энергоемкие никель-кадмиевые и никель-металл-гидридные аккумуляторы, находя все более широкое применение в различных областях техники. В настоящее время наиболее перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов считается  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  шпинельной структуры [1].

Основными методами синтеза пентатитаната лития являются: твердофазный, золь-гель, гидротермальный и их разновидности. Наиболее простой из них – твердофазный метод предполагает специальную подготовку обоих компонентов шихты или одного из них, например, путем механической активации. В качестве альтернативного метода подготовки одного из компонентов – титанового прекурсора в виде наноразмерного порошка может выступать метод солевого гидролиза тетрахлорида титана с последующим введением литиевого прекурсора и термообработкой смеси [2].

В настоящей работе изучена возможность твердофазного синтеза  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с участием

титанового прекурсора, полученного методом солевого гидролиза тетрахлорида титана в растворе хлорида лития.

В качестве исходных соединений в работе использовали  $\text{TiCl}_4$  марки "осч", ТУ 6-09-2118-77,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  марки "осч", ТУ 6-09-3728-83 и  $\text{LiCl}$  марки "осч", ТУ 6-09-3768-83.

Изучение водно-солевого гидролиза проводили по методике, разработанной для хлорсодержащих соединений циркония в растворах хлорида магния [3]. Установка для получения титанового прекурсора методом солевого гидролиза включала кварцевый реактор с внешним электрическим обогревом, кварцевый питатель, холодильник-конденсатор, приемную емкость и магнитную мешалку. В реактор заливали раствор хлорида лития, который нагревали до необходимой температуры. Интервал варьирования температуры выбран аналогичным использованному в [2]: от  $120^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$  с шагом  $5^\circ\text{C}$  (погрешность измерения  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ), соотношение  $\text{TiO}_2:\text{LiCl}$  варьировали в интервале от 1:5 до 3:2. Полученную суспензию фильтровали. Фильтрат использовали для следующего эксперимента, а осадок титанового прекурсора промывали, сушили при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

В связи с необходимостью обеспечения равномерного распределения компонентов смесь из стехиометрических количеств титанового прекурсора и карбоната лития гомогенизировали в вибрационной мельнице MM400 в течение 60 сек. Расчеты навесок  $\text{TiO}_2$  и карбоната лития проводили по уравнению (1):



Термообработку прекурсоров пентатитаната лития проводили в муфельной печи SNOL (СНОЛ) 7,2/1300

(длительность изотермической выдержки варьировали от 2 до 8 ч, скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Термогравиметрические исследования образцов выполняли дериватографе Q-1500D (МОМ) путем их нагрева до  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Рентгенофазовый анализ порошков проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М (Cu-K $\alpha$ -излучение) в режиме шагового сканирования. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD-PDF2. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) наноразмерных порошков (размеры кристаллитов) оценивали рентгенографическим методом по физическому уширению дифракционных максимумов фазы. Гранулометрический состав образцов определяли методом лазерной дифракции на приборе «ANALYSETTE 22» Economy (FRITSCH).

Полученный соевым гидролизом  $\text{TiCl}_4$  в растворе  $\text{LiCl}$  титановый прекурсор представлял собой диоксид титана в форме анатаза. Зависимость областей когерентного рассеяния (размеров кристаллитов) полученного  $\text{TiO}_2$  от температуры солевого гидролиза  $\text{TiCl}_4$  (рис. 1) свидетельствует о том, что ОКР (размеры кристаллитов) в выбранном интервале температур изменяются незначительно (от 6 до 9 нм).

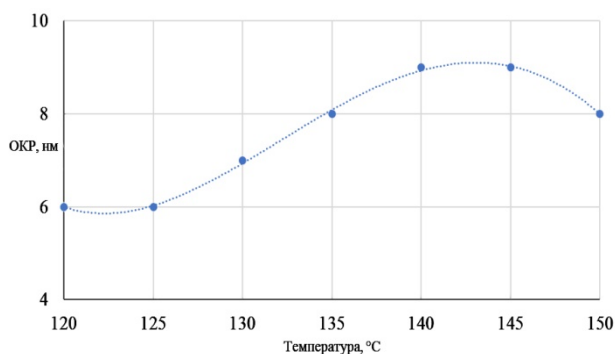


Рис.1. Зависимость размера ОКР титанового прекурсора от температуры солевого гидролиза

Так, в интервале температур от  $120$  до  $130^\circ\text{C}$  размер кристаллитов титанового прекурсора практически не изменяется (с 6 нм до 7 нм). При увеличении температуры раствора  $\text{LiCl}$  свыше  $130^\circ\text{C}$  кривая зависимости ОКР проходит через максимум ( $140$ - $145^\circ\text{C}$ ), при этом размер ОКР увеличивается до 9 нм, а с повышением температуры до  $150^\circ\text{C}$  он снижается до 8 нм.

В ходе солевого гидролиза первичные частицы при выпадении в осадок могут формировать агломераты. На рис. 2 представлена зависимость среднего размера частиц  $\text{TiO}_2$  ( $d_{50}$ ), от температуры процесса.

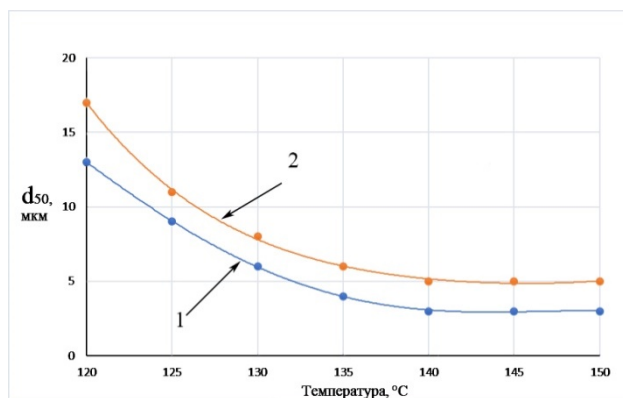


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц  $\text{TiO}_2$  от температуры солевого гидролиза и соотношения  $\text{TiO}_2:\text{LiCl}$   
1 - 2:5; 2 - 3:5

С ростом температуры от  $120^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$  средний размер частиц  $\text{TiO}_2$  уменьшается по экспоненциальному закону и, в зависимости от соотношения  $\text{TiO}_2:\text{LiCl}$  в реакционной смеси, используемой для солевого гидролиза, он снижается с 13 мкм до 3 мкм ( $\text{TiO}_2:\text{LiCl} = 2:5$ ) и с 17 мкм до 5 мкм ( $\text{TiO}_2:\text{LiCl} = 3:5$ ). Полученные зависимости среднего размера частиц анатаза от температуры процесса солевого гидролиза практически симбатны для указанных соотношений  $\text{TiO}_2:\text{LiCl}$ .

При увеличении температуры раствора  $\text{LiCl}$  от  $120^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$  потери при прокаливании продукта солевого гидролиза уменьшаются с 13 до 7%. На основании этих данных была определена стехиометрическая формула полученных порошков продукта солевого гидролиза:  $\text{TiO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$  ( $120^\circ\text{C}$ ) и  $\text{TiO}_2 \cdot 0,23\text{H}_2\text{O}$  ( $150^\circ\text{C}$ ).

На рис. 3 представлены кривые TG, DTA смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{TiO}_2 \cdot 0,23\text{H}_2\text{O}$ .

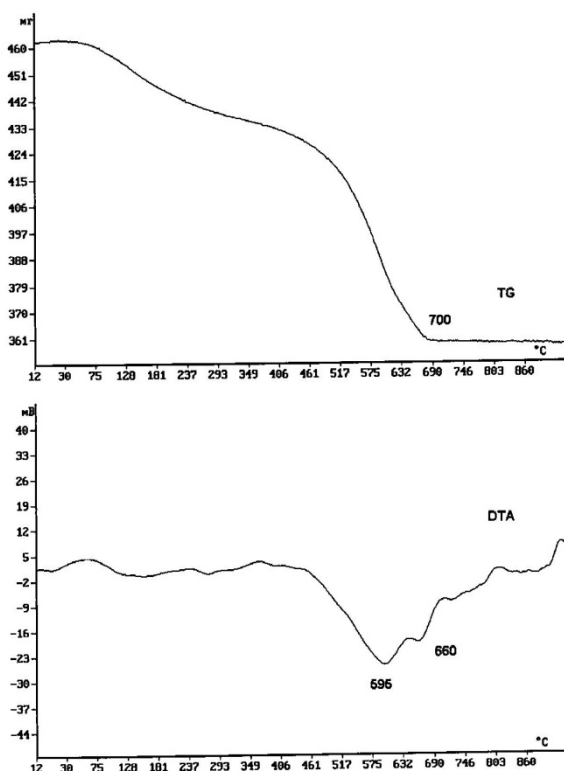


Рис. 3. Результаты DTA-TG смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с  $\text{TiO}_2$

На кривой TG в интервале  $135\text{--}500^\circ\text{C}$  наблюдается незначительная потеря массы, связанная с удалением остатка воды (или OH-групп) из  $\text{TiO}_2$ . В интервале температур  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  уменьшение массы смеси связано с плавлением и разложением карбоната лития в ходе химической реакции. Следует отметить, что  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  относится к немногим карбонатам, которые разлагаются при плавлении с образованием оксида. Дальнейшее повышение температуры не изменяло массу образца.

На кривой DTA наблюдается несколько экстремумов: эндозффект при температуре  $595^\circ\text{C}$ , связанный с разложением карбоната лития и началом образованием монотитаната лития  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , который при дальнейшем нагревании (начиная с  $660^\circ\text{C}$ ) взаимодействует с оставшимся анатазом, с

образованием  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Монофазный  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  образуется при температуре  $750\text{--}800^\circ\text{C}$ .

Повышение температуры термообработки гомогенизированной смеси анатаза с карбонатом лития позволяет сократить длительность изотермической выдержки. Так, если для получения монофазного  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  при температуре  $750^\circ\text{C}$  необходимое время изотермической выдержки составляет 10 ч, то при температуре  $800^\circ\text{C}$  – 8 ч, а при температуре  $850^\circ\text{C}$  – 4 ч. При этом с ростом температуры размеры кристаллитов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  возрастают со 125 нм ( $750^\circ\text{C}$ ) до 160 нм ( $850^\circ\text{C}$ ).

Проведенные исследования показали, что в изученном интервале температур раствора хлорида лития ( $120\text{--}150^\circ\text{C}$ ) размеры кристаллитов  $\text{TiO}_2$ , синтезированного методом солевого гидролиза, изменяются в узком интервале: от 6 до 9 нм, средний размер агрегатов при этом уменьшается с 13-17 мкм до 3-5 мкм в зависимости от соотношения  $\text{TiO}_2\text{:LiCl}$ .

На основании полученных данных в качестве оптимальных были выбраны следующие параметры процесса солевого гидролиза, обеспечивающие получение наноразмерного титанового прекурсора в форме анатаза: температура раствора хлорида лития –  $135\pm 0,5^\circ\text{C}$ , соотношение  $\text{TiO}_2\text{:LiCl}$  – 2:5. Термообработка гомогенизированной смеси анатаза с карбонатом лития позволяет получить монофазный  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с размером кристаллитов от 125 до 160 нм.

#### Список литературы

1. Han S., Shin J., Yoon D. Synthesis of pure nano-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powder via solid-state reaction using very fine grinding media // *Ceramics International*. 2012. – Vol. 38. – P. 6963-6958.
2. Почтарев А.Н., Альвиев Х.Х., Гасанов А.А., Пархоменко Ю.Н., Солдатенко В.А. Способ получения наноразмерных порошков титаната лития // Патент России № 2528839. 2013. Бюл. № 26.
3. Почтарев А.Н. Солевой гидролиз хлорсодержащих соединений циркония // *Журн. прикл. химии*. – 1983. – № 9. – С. 1948-1952.

УДК 546.62:546.64:621.3.032.35

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

## ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ДОПИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

**Нагубнева Мария Игоревна**, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ (ИМСЭН – ИФХ);

**Исаченков Максим Владимирович**, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ (ИМСЭН – ИФХ);

**Жуков Александр Васильевич**, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; e-mail: lexzhukov@yandex.ru;

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

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

*Обсуждаются результаты синтеза гетерофазным методом иттрий-алюминиевого граната, допированного церием. Показано, что люминофор, полученный гетерофазным методом, в сопоставимых условиях (1600°C) дает более высокую интенсивность люминесценции, чем люминофор, полученный твердофазным методом.*

**Ключевые слова:** иттрий-алюминиевый гранат, люминофоры, гетерофазный синтез

## HETEROPHASIC SYNTHESIS OF CERIUM-DOPED YTTRIUM ALUMINUM GARNET

Nagubneva M.I., Isachenkov M.V., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

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

*The results of heterophasic synthesis of cerium-doped yttrium aluminum garnet have been discussed. It is shown that phosphor obtained by heterophasic method under comparable conditions (sintered at 1600°C) has higher intensity of luminescence than one obtained by solid-state method.*

**Key words:** yttrium aluminum garnet, phosphors, heterophasic synthesis

Порошки на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), допированные лантанидами или переходными элементами, широко используются для изготовления функциональных материалов (рабочие тела лазеров, сцинтилляционные детекторы, люминофоры и др.). В частности, сцинтилляционные поликристаллы на основе иттрий-алюминиевого граната, допированного церием (YAG:Ce), имеют высокий световыход люминесценции и радиационную устойчивость [1].

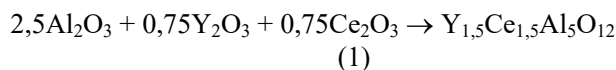
Наиболее широко применяемый на практике метод синтеза YAG – твердофазный синтез из оксидов имеет ряд недостатков: для получения монофазного продукта требуется высокая температура и, как правило, длительная (несколько часов) механообработка оксидных прекурсоров. Кроме того, при термообработке необходимо поддерживать восстановительную атмосферу, препятствующей переходу  $Ce^{3+}$  в  $Ce^{4+}$  [2,3].

В качестве альтернативного твердофазному методу синтеза может рассматриваться один из вариантов гетерофазного метода – распыление высококонцентрированного раствора смеси солей прекурсоров в раствор аммиака с последующей сушкой осадка, который позволяет не только снизить температуру термообработки полученного смешанного гидроксида по сравнению с температурой термообработки смеси оксидов, но и

проводить ее в условиях, не требующих использования восстановительной среды.

Целью настоящей работы являлось получение в воздушной среде монофазного люминофора YAG:Ce из прекурсора, полученного гетерофазным методом, и сопоставление его характеристик с характеристиками люминофора, полученного механообработкой стехиометрической смеси оксидов алюминия и иттрия с добавками церия.

В качестве исходных соединений для синтеза YAG:Ce использовали хлористый алюминий марки «хч», CAS 7784-13-6, ACROS Organics, хлористый иттрий марки «ч», ТУ 6-09-4773-84, азотнокислый церий марки «чда», ТУ 6-09-4081-84 аммиак  $NH_3 \cdot H_2O$  марки «осч», ГОСТ 24147-80. Расчеты проводили по уравнению (1):



Стехиометрические количества прекурсоров растворяли, и полученный раствор упаривали до достижения заданной концентрации, после чего высококонцентрированную смесь распыляли с помощью компрессора в раствор аммиака. После удаления маточного раствора осадок сушили и подвергали механообработке (МО) в условиях, исключающих механическую активацию прекурсора



(250 об/мин, 1 ч) в планетарной мельнице Pulverisette-7 (Fritsch) (размольная гарнитура из ЧСДЦ, соотношение массы шаров к массе материала 5:1), а затем – термообработке в электропечи ВТП-12/15 при температурах 1500-1600°C (скорость нагрева

10 град/мин, длительность изотермической выдержки  $\tau_{\text{ИВ}} = 5$  ч).

Морфологию образцов изучали с использованием электронного микроскопа Vega 3 (TESCAN), фазовый состав – рентгеновского дифрактометра D2 PHASER (Bruker). Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS PDF-2 и программного обеспечения DIFFRAC.EVA. Средний размер зерен оценивали по микрофотографиям с использованием программы ImageJ 1.6.

Спектры люминесценции образцов регистрировали методом синхронного детектирования на волоконно-оптическом спектрометре QE65000 (Ocean Optics). В качестве источника возбуждения использовали светодиод LLS-365 ( $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм). Спектрально-люминесцентный анализ проводили при комнатной температуре.

По данным РФА образцов YAG:Ce, полученных гетерофазным методом и подвергнутых термообработке в воздушной среде при температурах ниже 1000°C, наряду с основной фазой –  $\text{Y}_{1.5}\text{Ce}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в них присутствовали фазы алюминатов иттрия  $\text{YAlO}_3$  и  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ . При более высоких температурах образуется монофазный порошок  $\text{Y}_{1.5}\text{Ce}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Для сопоставления свойств YAG:Ce, полученного гетерофазным методом, со свойствами YAG:Ce, полученного твердофазным методом, термообработку проводили при 1600°C (рис. 1).

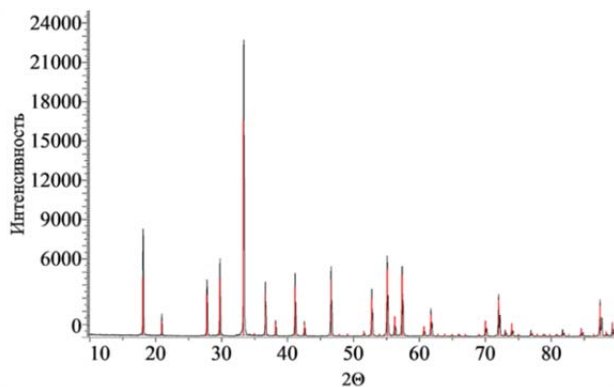


Рис. 1. Дифрактограмма YAG:Ce, полученного при 1600°C

На рис. 2 представлены микрофотографии порошков YAG:Ce (0,5% мол.), синтезированных при температуре 1600°C из прекурсоров, полученных гетерофазным методом (без и с применением кратковременной механообработки в режимах, исключаяющих их механическую активацию) и из прекурсора, полученного механообработкой стехиометрической смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (850 об/мин, 15 мин).

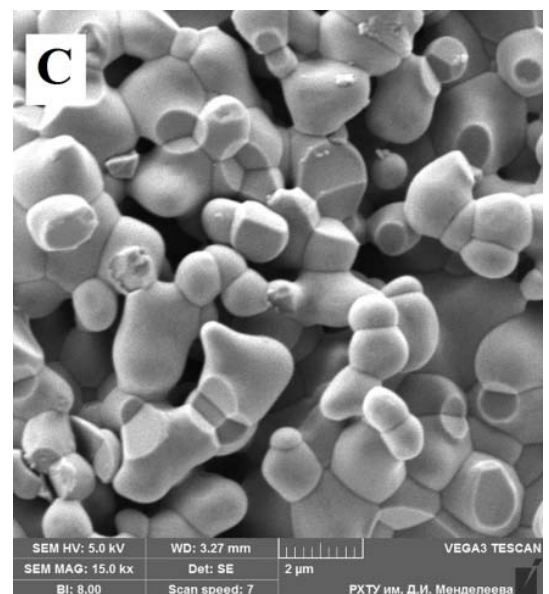
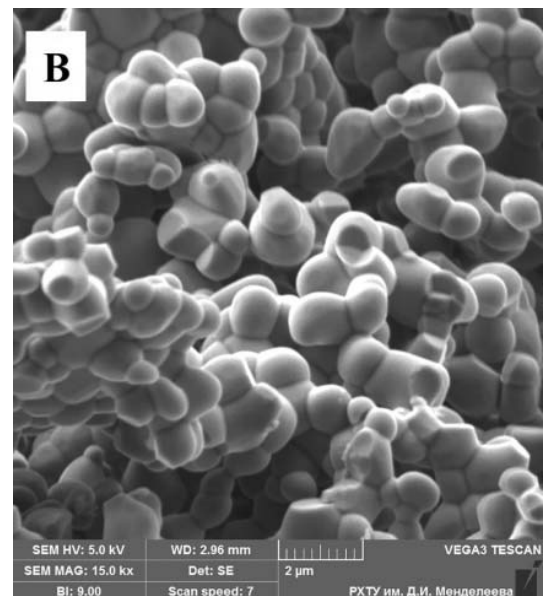
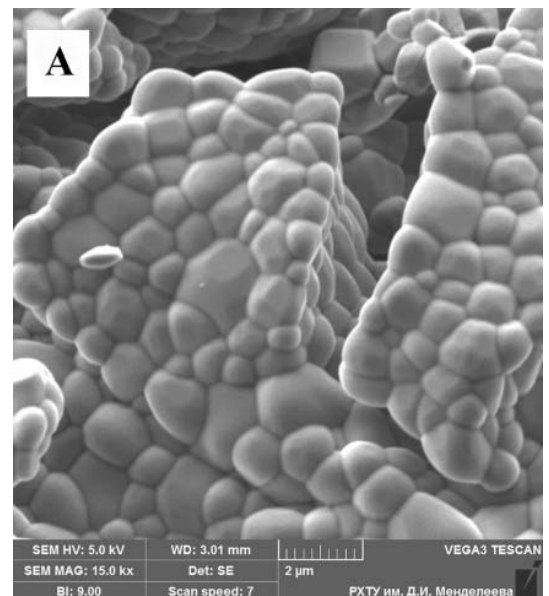


Рис. 2. Морфология порошков YAG:Ce, синтезированных гетерофазным (А, В) и твердофазным (С) методами: А – без МО; В и С – с предварительной МО



Механообработка прекурсора, полученного гетерофазным методом (образец В), способствует образованию более рыхлых агрегатов со средним размером зерна 1,2 мкм. Морфологические отличия образцов В и С обусловлены различиями в методах получения прекурсоров и режимах их механообработки.

Порошки YAG:Ce, синтезированные из прекурсора, полученного гетерофазным методом, при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм люминесцируют в диапазоне 450-750 нм с максимумом при 543 нм (желто-зеленое свечение). На рис. 3 представлена зависимость интенсивности свечения от длины волны при различном мольном содержании церия в образцах (1600°C).

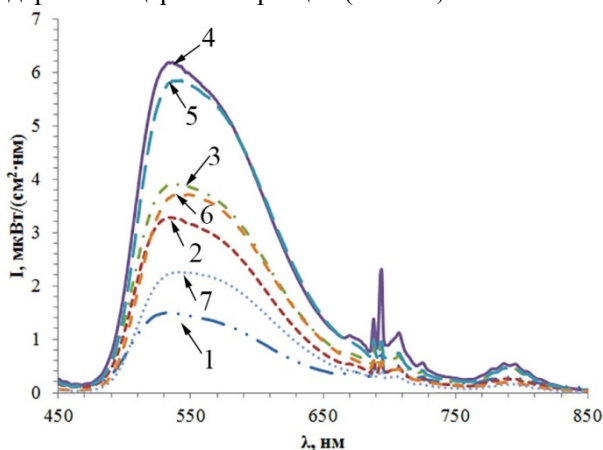


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов YAG:Ce из прекурсоров, синтезированных гетерофазным методом с разным содержанием Ce (% мол.): 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,5; 5 - 0,8; 6 - 1,5; 7 - 2

Можно видеть, что наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для образцов с содержанием Ce от 0,5 до 0,8% мол.

Сопоставление результатов спектрально-люминесцентного анализа с результатами для образца YAG:Ce, полученного твердофазным методом из стехиометрической смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , подвергнутой механообработке, показало (рис. 4), что интенсивность люминесценции последнего оказалась ниже почти в 3 раза.

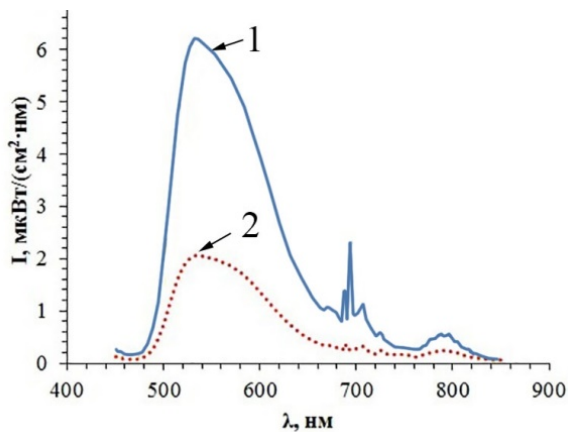


Рис. 4. Спектры люминесценции YAG:Ce (0,5% мол.), полученного гетерофазным (1) и твердофазным (2) методами

Полученные результаты свидетельствуют о том, что люминофор, полученный гетерофазным методом, в сопоставимых условиях дает более высокую интенсивность люминесценции, чем люминофор, полученный твердофазным методом. Различия в интенсивности люминесценции образцов YAG:Ce обусловлены, очевидно, более равномерным смешением (на молекулярном уровне) компонентов прекурсора при использовании гетерофазного метода (ионы  $\text{Ce}^{3+}$  глубже диффундируют в кристаллическую решетку граната при термообработке, что и предохраняет их от окисления кислородом воздуха до  $\text{Ce}^{4+}$ ).

#### Список литературы

1. Lin L.Y., Leitner D., Benatti C. et al. Study of scintillation stability in KBr, YAG:Ce,  $\text{CaF}_2$ :Eu and CsI:Tl irradiated by various-energy protons // Proceedings of IBIC2014, Monterey, CA, USA. – P. 251-252.
2. Федоров П.П., Маслов В.А., Усачев В. А. и др. Синтез лазерной керамики на основе нанодispersных порошков алюмоиттриевого граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  // Вестник МГТУ им. Баумана Сер. «Приборостроение». – 2012. – С. 28-31.
3. Yuexiao Pan, Mingmei Wu, Qiang Su. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor // Material Science and Engineering. – 2004. – В 106. – P. 251-256.

УДК 546.791.4

Поленов Г.Д., Жуков А.В., Чижевская С.В.

## ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА В ОКСИД С ПОМОЩЬЮ КВАРЦА, МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО В ПРИСУТСТВИИ $\text{Na}_2\text{CO}_3$

**Поленов Георгий Дмитриевич**, аспирант 4-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: [georgij-polenov@yandex.ru](mailto:georgij-polenov@yandex.ru);

**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;

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

*Изучено взаимодействие обедненного тетрафторида урана с кварцем, механоактивированным в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Предложен механизм процесса.*

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

## SOLID-PHASE CONVERSION OF DEPLETED URANIUM TETRAFLUORIDE INTO OXIDE USING QUARTZ MECHANICALLY ACTIVATED IN THE PRESENCE OF $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Polenov G.D., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

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

*The solid-phase interaction of depleted uranium tetrafluoride with quartz mechanically activated in the presence of sodium carbonate has been studied. The mechanism of the process has been suggested.*

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

### Введение

Проблема обращения с обедненным гексафторидом урана (ОГФУ), значительное количество которого накоплено и хранится в стальных контейнерах на открытых полигонах, продолжает оставаться до настоящего времени актуальной. Наиболее перспективными считаются двухступенчатые процессы, предусматривающие перевод ОГФУ сначала в обедненный тетрафторид урана (ОТФУ), а затем в оксиды [1]. Процесс конверсии ОГФУ в ОТФУ не только хорошо изучен, но и разработаны различные промышленные варианты его реализации, тогда как конверсия ОТФУ в оксиды все еще находится в стадии изучения.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан вариант конверсии ОТФУ в оксиды урана с использованием механически активированного кварца, что позволяет существенно снизить температуру твердофазного взаимодействия и использовать в качестве материала для его проведения не дорогостоящие сплавы на основе Ni, а нержавеющую сталь. Важным фактором, влияющим на температуру процесса, является чистота компонентов, т.к. присутствующие в них посторонние включения способны как замедлять процесс (например, железо, намотое в процессе механической активации кварца [2]), так и значительно его интенсифицировать

(стимулирующие добавки, в частности, фторид натрия, добавляемые к кварцу перед его механической активацией [3-4]). Стимулирующие добавки в виде соединений щелочных элементов способствуют повышению реакционной способности механоактивированного кварца, предположительно, за счет увеличения содержания фазы метастабильного  $\beta$ -квартцита. В то же время этот эффект может быть связан со способностью этих соединений при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  выступать в качестве минерализатора [6], способствуя превращению кварца в его высокотемпературную форму – кварцит.

Снижение температуры конверсии при использовании кварца, механоактивированного в присутствии стимулирующих добавок, может быть также связано с образованием при твердофазном взаимодействии промежуточных соединений [5].

В настоящей работе изучен процесс твердофазного взаимодействия ОТФУ с кварцем, механоактивированным в присутствии карбоната натрия, в условиях принудительного удаления газообразного продукта реакции осушенным газом.

### Методическая часть

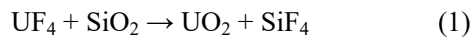
В экспериментах использовали монофазный ОТФУ ( $m\text{-UF}_4$  (JCPDS, № 32-1401)), полученный восстановлением ОГФУ непредельными органическими галогенопроизводными, кварцевый концентрат производства Раменского ГОКа,

карбонат натрия квалификации «ч». Суммарное содержание примесей в ОТФУ не превышало 0,1% масс., в кварце 0,2% масс.

Механическую активацию кварца в присутствии добавок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  проводили в планетарно-центриробежной мельнице Pulverisette-5 (Fritsch) с использованием барабанов и шаров  $d = 10$  мм из ЧСДЦ (отношение массы материала к массе мелющих шаров 1:20, время механообработки 30 мин).

Фазовый состав образцов устанавливали с помощью дифрактометра D2 PHASER, Bruker (программное обеспечение DIFFRAC.SUITE), морфологию образцов изучали на электронном микроскопе Vega 3 (Tescan). Дифференциально-термический анализ (DTA/TG-MS) образцов выполняли на приборе EXSTAR TG/DTA 7300 (SH) (платиновые тигли, нагрев со скоростью  $25^\circ\text{C}/\text{мин}$ ), подключенном к квадрупольному масс-спектрометру THERMOSTAR (Pfeiffer Vacuum).

Навески реагентов рассчитывали по уравнению (1):



Эффективность твердофазного взаимодействия оценивали по убыли массы по уравнению (2):

$$\eta = \frac{\Delta m_{\text{п}}}{\Delta m_{\text{т}}} \quad (2),$$

где  $\Delta m_{\text{п}}$  – практическая убыль массы за время изотермической выдержки,  $\Delta m_{\text{т}}$  – теоретическая убыль массы смеси по уравнению (1).

Гомогенизированные в вибромельнице ММ-400 (REITSCH) смеси в корундовых лодочках сушили и помещали в горизонтальную трубчатую печь, продуваемую осушенным азотом. После нагрева и изотермической выдержки в течение заданного времени (60 мин), лодочки охлаждали, извлекали и взвешивали.

### Результаты и обсуждение

ОТФУ по данным электронной микроскопии – сильно агрегированный материал, содержащий пластинчатые кристаллы гексагональной формы длиной до 5 мкм и толщиной до 2 мкм,  $\alpha$ -кварц (JCPDS, № 85-1054) – крупные зерна размером до 500 мкм; механоактивированный с добавками  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  кварц – рентгеноаморфный агрегированный (средний размер агрегатов  $\sim 4$  мкм) наноструктурированный порошок (размер частиц  $\sim 100$  нм). Обработка дифрактограмм механоактивированного с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0-3% масс.) кварца показала несущественные отличия степени кристалличности и размеров кристаллитов образцов.

Для изучения влияния малых добавок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на механизм реакции твердофазной конверсии ОТФУ в оксид необходимо иметь информацию о составе образующихся фаз, с этой целью был получен образец кварца, механоактивированного с добавкой 20% масс.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

DTA/TG-MS изучаемой смеси, результаты которого приведены на рис. 1, показал, что

выделение сорбированной воды и углекислого газа при  $100^\circ\text{C}$  происходит, предположительно, из гидрокарбоната, присутствующего в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , твердофазное взаимодействие начинается уже при  $300^\circ\text{C}$  (наиболее интенсивно оно протекает в интервале  $500$ - $600^\circ\text{C}$ , где и происходит выделение основной части углекислого газа). Наличие трех пиков выделения углекислого газа и переход DTG кривой из области отрицательных значений в интервале  $450$ - $650^\circ\text{C}$  связано с тем, что взаимодействие в среде осушенного воздуха сопровождается различными окислительно-восстановительными процессами.

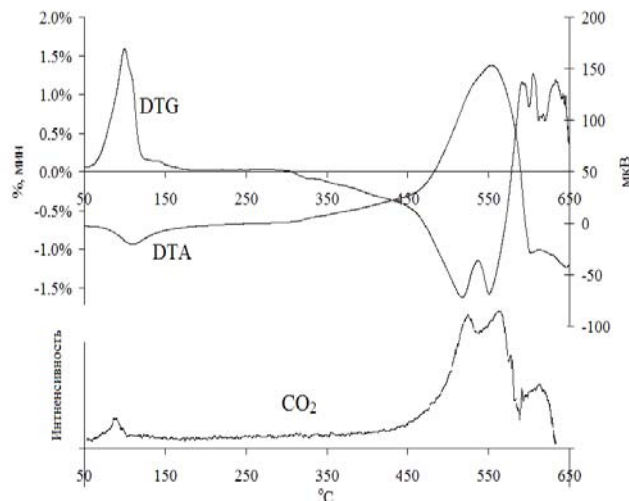
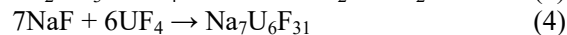
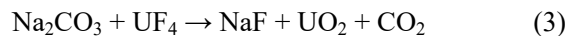


Рис. 1. Результаты DTA/TG-MS смеси ОТФУ с кварцем, механоактивированным в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Результаты РФА продуктов, полученных при разных температурах в среде азота, позволяют утверждать, что первым этапом взаимодействия в системе  $\text{UF}_4 - \text{SiO}_2 (\text{Na}_2\text{CO}_3)$  является реакция карбоната натрия с тетрафторидом урана. Уже при  $400^\circ\text{C}$  в продуктах реакции отсутствует фаза карбоната натрия и основными фазами являются тетрафторид урана, кварц и диоксид урана, в незначительных количествах обнаружена фаза фтороураната натрия состава  $\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ , образование которого связано с протеканием реакций 3 и 4:



В связи с этим состав реагирующих смесей для экспериментов при высоких температурах был скорректирован с учетом реакции (3).

При  $450^\circ\text{C}$  фаза  $\text{UF}_4$  полностью исчезает, и в продуктах реакции наряду с  $\text{UO}_2$  появляется фаза  $\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ . При дальнейшем повышении температуры выход реакции увеличивается незначительно (рис. 2), при этом  $\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$  превращается в  $\text{Na}_2\text{UF}_6$ , а затем в  $\text{Na}_3\text{UF}_7$  (при  $550^\circ\text{C}$ ).

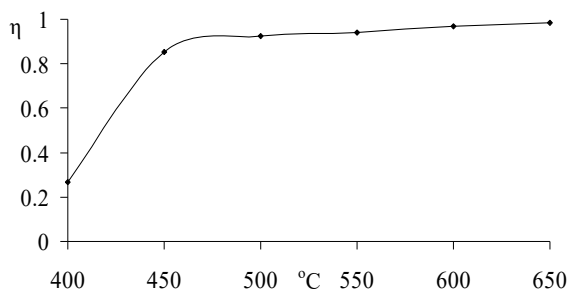


Рис. 2. Влияние температуры конверсии на выход реакции

На дифрактограммах продуктов при 450°C и более высоких температурах присутствует также фаза NaF. При 650°C фазовый состав продуктов реакции представлен лишь фазами диоксида урана и фторида натрия.

По данным электронной микроскопии продукт взаимодействия ОТФУ с кварцем, механоактивированном в присутствии 20% масс.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при 650°C, представлен крупными спеченными агломератами размером до 5 мкм из фторида натрия и диоксида урана. Фторид натрия входит в состав таких образований в виде отдельных областей с включениями частиц диоксида урана. Различия в морфологии диоксида урана этого образца (зерна размером до 1 мкм) (рис. 3) и образцов с малыми добавками  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (наноструктурированные порошки, наследующие в большей степени морфологические особенности ОТФУ, чем механоактивированного кварца [6]) обусловлены высокой температурой процесса.

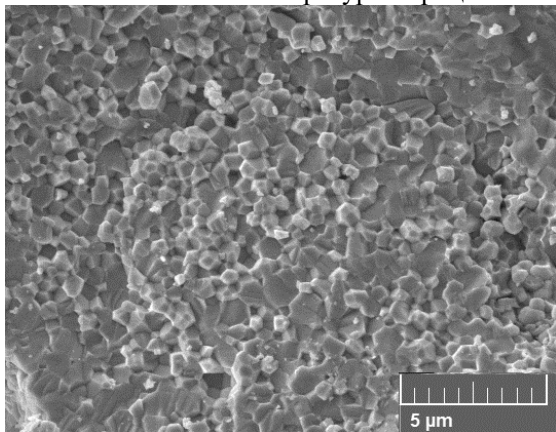


Рис. 3. Микрофотография продукта конверсии (650°C)

Полученные результаты позволяют утверждать, что твердофазная конверсия ОТФУ в оксид с участием механоактивированного в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  кварца протекает через образование реакционноспособных фтороуратов натрия, которые взаимодействуют с кремнеземом.

#### Список литературы

1. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Клименко О.М. и др. Обедненный гексафторид урана – техногенное сырье для получения широкого спектра высокочистых неорганических фторидов // Атомная энергия. – 2011. – Т. 111. – Вып. 4. – С. 219–223.
2. Жуков А.В., Поленов Г.Д., Давыдов А.В. и др. Влияние условий механообработки кремнезема на твердофазное взаимодействие с  $\text{UF}_4$  // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева – 2013. – Т. 27. – № 6. – С. 29–33.
3. Чижевская С. В., Магомедбеков Э. П., Жуков А. В. и др. Способ получения тетрафторида кремния и октаоксида триурана из тетрафторида урана // Патент России № 2549415. 2015. Бюл. №12.
4. Чижевская С. В., Магомедбеков Э. П., Жуков А. В. и др. Способ получения оксидов урана и тетрафторида кремния из тетрафторида урана. // Патент России № 2614712. 2017. Бюл. №10.
5. Benes O., Beilmann M., Konings R.J.M. Thermodynamic assessment of the LiF–NaF–ThF<sub>4</sub>–UF<sub>4</sub> system // J. of Nuclear Materials. – 2010. – V. 405. – № 2. – P. 186–198.
6. Жуков А.В., Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П. и др. Твердофазное взаимодействие обедненного тетрафторида урана с различной предысторией получения с кремнеземом // Атомная энергия. – 2015. – Т. 118. – № 3. – С. 154–159.

УДК 544.461:546.831.4

Пьяе Пьо, Жуков А.В., Чижевская С.В.

## О ВЛИЯНИИ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛОВ $K_2ZrF_6$ НА ГЕТЕРОФАЗНУЮ КОНВЕРСИЮ ЕГО В ГИДРОКСИД ЦИРКОНИЯ

**Пьяе Пьо**, аспирант 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, e-mail: lexzhukov@yandex.ru;

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

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

*Обсуждается влияние размера кристаллов гексафтороцирконата калия на гетерофазную конверсию его в гидроксид циркония раствором КОН. Установлен оптимальный размер ширины кристаллов  $K_2ZrF_6$  для синтеза кристаллоподобных гидроксидов циркония – 50-100 мкм.*

**Ключевые слова:** гетерофазная конверсия, гексафтороцирконат калия, гидроксид циркония

## ABOUT OF THE INFLUENCE OF $K_2ZrF_6$ CRYSTAL SIZE INTO ZIRCONIUM HYDROXIDE BY HETEROPHASE CONVERSION

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

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

*The influence of the crystals size of potassium hexafluorozirconate on heterophase conversion into zirconium hydroxide by KOH solution has been discussed. The optimum crystal size (breadth) of  $K_2ZrF_6$  for the synthesis of crystal-like zirconium hydroxides – 50-100 microns has been established.*

**Keywords:** heterophase conversion, potassium hexafluorozirconate, zirconium hydroxide

Применение гидроксидов циркония в качестве соединений для синтеза материалов с требуемым составом и структурой в значительной степени определяется методом получения гидроксидов. На одном из российских предприятий реализован процесс гетерофазной конверсии (ГК) фтороцирконатов калия (ФЦК) в гидроксид циркония (обработка твердого ФЦК раствором основания) с целью перехода к более прогрессивному методу разделения циркония и гафния. По сравнению с широко применяемым на практике осаждением гидроксидов из водных растворов, при котором образуются гелеобразные, сильно гидратированные, плохо фильтрующиеся осадки, захватывающие примеси маточного раствора, метод ГК обладает рядом преимуществ [1]. Гидроксиды получают в виде мало гидратированных кристаллоподобных осадков, поэтому легко отделяются от маточного раствора фильтрованием. Кроме того, полученные гидроксиды наследуют морфологические особенности прекурсора (исходного твердого соединения). Эту отличительную способность метода можно использовать, например, для синтеза соединений с необходимым грансоставом.

Известно, что степень конверсии гексафтороцирконата калия в гидроксид циркония зависит от целого ряда факторов: природы основания, его концентрации,

количества и температуры, условий перемешивания фаз, длительности процесса [2]. Помимо этих факторов, на степень конверсии таких соединений, как ФЦК, в гидроксиды циркония и на характеристики последних, значительное влияние оказывают состав соединений и размер их кристаллов.

Целью настоящей работы являлось изучение на примере гексафтороцирконата калия влияния размеров его кристаллов на степень конверсии в гидроксид циркония растворами гидроксида калия.

В работе использовали реактивный  $K_2ZrF_6$  «ч», ТУ 6-09-3934-75, после его очистки перекристаллизацией и КОН «хч», ГОСТ 24363-80.

Процесс гетерофазной конверсии проводили в термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой. Расчет стехиометрически необходимого количества (СНК) щелочи проводили по уравнению реакции 1:



где  $x = 0 \div 1,5$ .

Содержание фтора в объединенном фильтрате (после разделения фаз и промывки твердой фазы водой) определяли титрованием нитратом лантана («хч», ТУ 6-09-4676-83) с помощью иономера SevenMulti (Mettler Toledo).

Степень конверсии гексафтороцирконата калия в гидроксид циркония ( $\alpha$ ) рассчитывали как отношение массы фтора в объединенном фильтрате к массе фтора в навеске  $K_2ZrF_6$ , взятой для проведения эксперимента.

Продукты конверсии после предварительного растворения в концентрированной  $H_2SO_4$  и удаления  $NF_3$  анализировали на содержание циркония и калия на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр) и на фотометре PFP7 (Jenway). Содержание  $OH$ -групп в продуктах ГК определяли по методу Тананаева-Зайцева. Термообработку продуктов ГК осуществляли в муфельной печи KL 15/12 (ThermConcept). Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на дифрактометре D2 PHASER (Bruker). Фазы идентифицировали с использованием базы данных ICDD PDF2. Микроструктуру образцов изучали с помощью оптического микроскопа Полар 3 (Микромед).

Гексафтороцирконат калия после перекристаллизации, как и использованный в работе [2], – монофазное соединение в виде призматических кристаллов с широким распределением их по размерам (от 10 мкм до 1 мм). Для получения заданного фракционного состава кристаллы гексафтороцирконата калия подвергали расसेву на виброгрохоте Analysette-3 PRO (Fritsch). В связи с тем, что скорость процесса ГК лимитирует, главным образом, ширина кристаллов ФЦК [2], рассев производили таким образом, чтобы кристаллы выделенных фракций имели достаточно узкий интервал варьирования этого параметра (далее «размер» кристаллов).

На рис. 1 показано влияние «размера» кристаллов  $K_2ZrF_6$  на степень конверсии его 2,7М КОН (25°C, 60 мин) в гидроксид циркония, а на рис. 2 – влияние длительности контакта фаз и температуры раствора КОН на степень гетерофазной конверсии  $K_2ZrF_6$  с разным «размером» кристаллов.

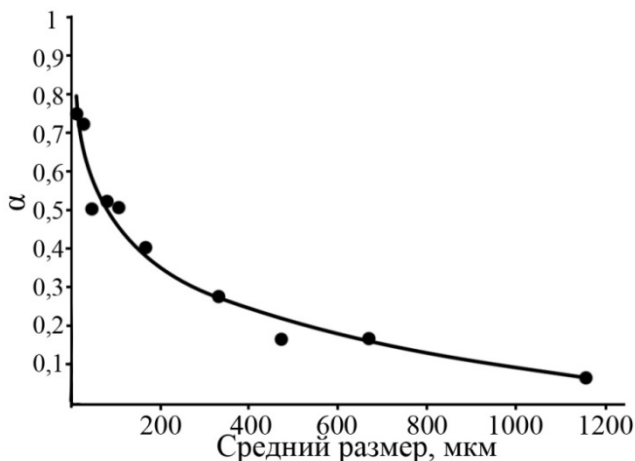


Рис. 1. Влияние «размера» кристаллов  $K_2ZrF_6$  на степень конверсии в гидроксид циркония

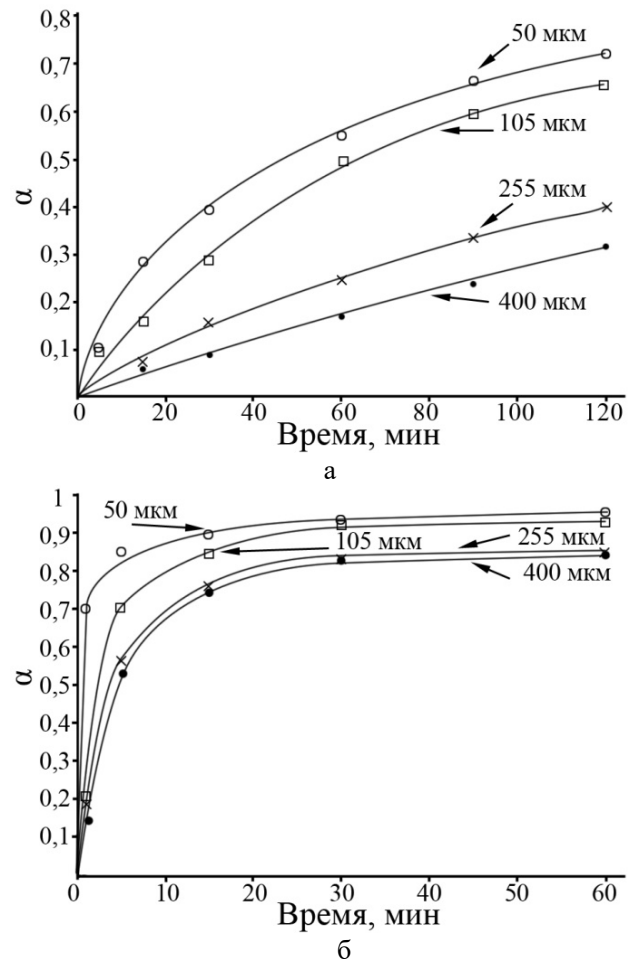


Рис. 2. Влияние длительности контакта фаз и температуры раствора КОН на степень конверсии  $K_2ZrF_6$  с разным «размером» кристаллов в гидроксид циркония А – 25°C; б – 85°C

Можно видеть, что уменьшение «размера» кристаллов  $K_2ZrF_6$  способствует увеличению, как скорости, так и полноты конверсии гексафтороцирконата калия в гидроксид циркония. Так, уменьшение «размера» кристаллов примерно на порядок (с 400 до 50 мкм) увеличивает степень конверсии за 60 мин (25°C) более чем в 3 раза (с 17 до 55%), а повышение температуры раствора КОН до 85°C значительно интенсифицирует процесс гетерофазной конверсии и нивелирует влияние «размера» кристаллов.

На дифрактограммах продуктов конверсии с уменьшением «размера» кристаллов наблюдается снижение интенсивности рефлексов фазы прекурсора и увеличение интенсивности фазы рентгеноаморфного гидроксида циркония (галло в области  $2\Theta = 20-40^\circ$ ).

Продукт конверсии гексафтороцирконата калия, полученный при обработке нагретым до 85°C КОН, – рентгеноаморфный гидроксид циркония (рис. 3), не содержит в своем составе других фаз.



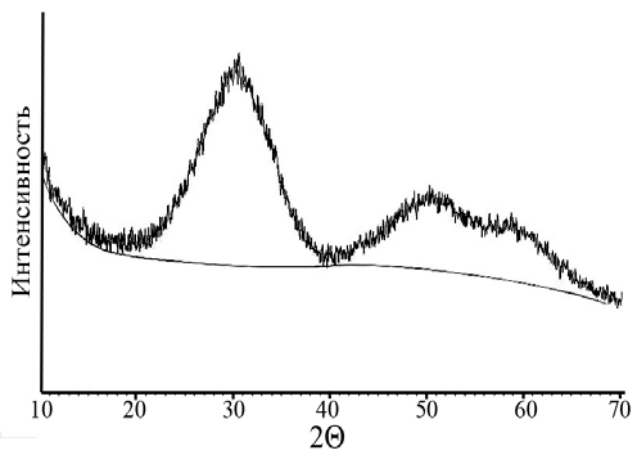


Рис. 3. Дифрактограмма продукта ГК  $K_2ZrF_6$  нагретым до  $85^\circ C$  KOH

Несмотря на то, что при проведении ГК  $K_2ZrF_6$  горячими растворами KOH наблюдается дробление кристаллов на более мелкие фрагменты, синтезированные кристаллоподобные гидроксиды циркония наследуют основные морфологические особенности прекурсора (рис. 4) и являются наноструктурированными веществами.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптимальным «размером» кристаллов  $K_2ZrF_6$  для синтеза кристаллоподобных гидроксидов циркония является 50-100 мкм.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60051).*

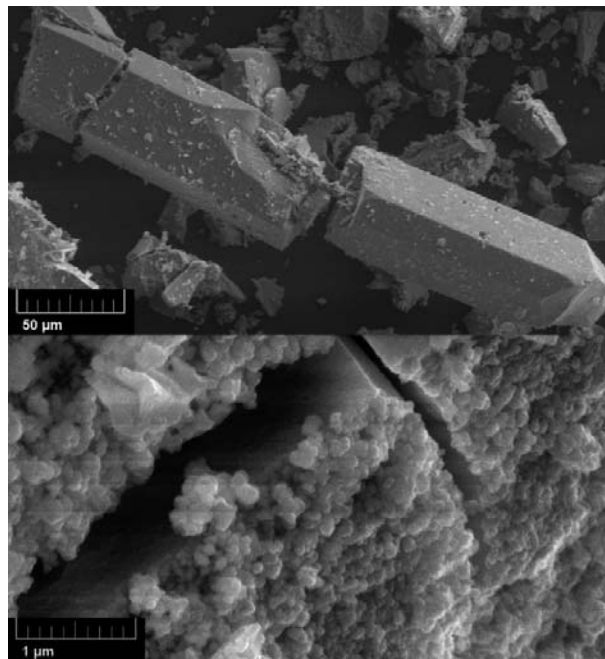


Рис. 4. Морфология кристаллоподобного гидроксида циркония

#### Список литературы

1. Шека И.А., Ласточкина А.А. Взаимодействие фтороцирконата калия с едким натром и аммиаком в водных растворах // Ж. неорган. химии. – 1961. – Т. 6. Вып. 8. – С. 1868-1874.
2. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пья Пьо. Гетерофазная конверсия  $K_2ZrF_6$  в гидроксид циркония // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 7. – С. 762-768.



УДК 546.831.4

Пьяе Пьо, Жуков А.В., Чижевская С.В.

## СИНТЕЗ МАЛОВОДНОГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ $ZrCl_4$

**Пьяе Пьо**, аспирант 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, e-mail: lexzhukov@yandex.ru;

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

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

*Обсуждается гетерофазный синтез маловодного гидроксида циркония из тетрахлорида циркония. Установлено, что время полуконверсии тетрахлорида циркония в гидроксид не превышает 3 секунд. Гидроксид наследует морфологические особенности частиц тетрахлорида циркония и является наноструктурированным соединением.*

**Ключевые слова:** гетерофазная конверсия, тетрахлорид циркония, гидроксид циркония

## THE SYNTHESIS OF LOW-WATER CONTENT ZIRCONIUM HYDROXIDE FROM $ZrCl_4$

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

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

*The heterophase synthesis of low-water content zirconium hydroxide from zirconium tetrachloride has been discussed. It is shown that the half-conversion time of tetrachloride into zirconium hydroxide – 3 seconds. Nanostructured zirconium hydroxide inherits morphological features of zirconium tetrachloride particles.*

**Keywords:** heterophase conversion, zirconium tetrachloride, zirconium hydroxide

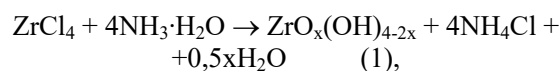
При осаждении гидроксидов из водных растворов солей образуются сильно гидратированные осадки неопределенного состава, отделить которые от маточного раствора чрезвычайно трудно. Избежать этого позволяют гетерофазные методы синтеза гидроксидов, в частности, обработка твердых соединений водными растворами оснований [1] или газообразным аммиаком [2]. Такие варианты гетерофазного метода обеспечивают получение легко фильтруемых осадков гидроксидов, наследующих морфологические особенности исходных твердых соединений. В качестве исходных соединений можно применять разные соли циркония, например, оксихлорид, сульфат, фтороцирконат калия и др. [1,3]. Тетрахлорид циркония (ТХЦ) – продукт переработки промышленных сырьевых источников – циркона или бадделеита хлорированием также можно рассматривать в качестве прекурсора гидроксида и оксида циркония.

В настоящей работе изучен синтез маловодного гидроксида циркония из тетрахлорида циркония методом гетерофазной конверсии (ГК) растворами аммиака и характеристик продукта.

В работе использовали ТХЦ, полученный хлорированием бадделеита с последующей солевой очисткой в расплаве солей, с суммарным содержанием Al, Ni, Ti, Si и др.  $\leq 10^{-3}\%$  масс., и аммиак  $NH_3 \cdot H_2O$ , квалификации «хч».

С учетом особенностей ГК этого прекурсора (взаимодействие ТХЦ с растворами аммиака протекает с очень высокой скоростью (секунды) и большим экзотермическим эффектом), гетерофазную конверсию проводили не в реакторе с мешалкой, как обычно, а без перемешивания фаз на фильтре Шота, соединенном с колбой Бунзена подключенной к вакуумному насосу (рис. 1).

Необходимые расчеты производили по уравнению (1):



где  $x = 2 \div 4$ .

Навеску ТХЦ тонким слоем помещали на фильтр Шота и приливали 10%-й раствор аммиака в количестве, обеспечивающем соотношение фаз (Т:Ж), равное 1:50. Время контакта фаз регулировали с помощью вакуумного насоса.

Степень конверсии ТХЦ в гидроксид циркония ( $\alpha$ ) рассчитывали как отношение массы хлора в фильтрате к массе хлора в навеске ТХЦ, взятой для проведения эксперимента. Содержание хлора в фильтрате после разделения фаз определяли методом Мора (титрованием нитратом серебра).

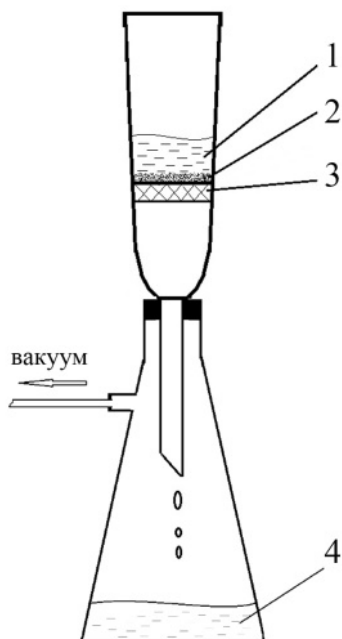


Рис. 1. «Динамическая» гетерофазная конверсия ТХЦ в гидроксид  
1 – раствор аммиака; 2 – слой  $ZrCl_4$ ; 3 – фильтр; 4 – маточный раствор

Содержание циркония в гидроксиде определяли весовым методом, содержание ОН-групп по методу Тананаева-Зайцева. Термообработку гидроксида осуществляли в муфельной печи KL 15/12 (ThermConcept). Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на дифрактометре D2 PHASER (Bruker), дифференциально-термический анализ – на дериватографе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII). Фазы идентифицировали с использованием базы данных ICDD PDF2. Микроструктуру образцов изучали с помощью микроскопа Vega 3 (Tescan).

На рис. 2 представлена зависимость изменения во времени степени конверсии ТХЦ в гидроксид циркония 10%-м раствором аммиака.

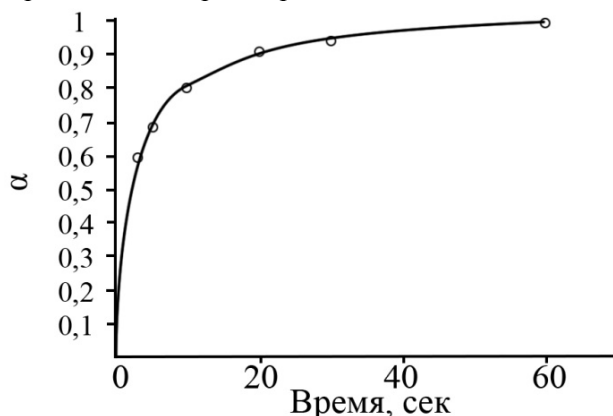


Рис. 2. Изменение во времени степени конверсии тетрагидроксида циркония в гидроксид 10%-м  $NH_3 \cdot H_2O$

Можно видеть, что процесс гетерофазной конверсии ТХЦ в гидроксид циркония действительно протекает очень быстро:  $\alpha = 90\%$  достигается уже через 20 сек, а через 1 мин процесс полностью завершается. Время полуконверсии не превышает 3 секунд.

Полученный из ТХЦ гидроксид циркония после промывки водой по данным химического анализа и ДТА/ТГ имел влажность 72%. При нагревании образца со скоростью  $25^\circ C/мин$  на дериватограмме наблюдаются два эффекта: интенсивный эндотермический эффект ( $30-230^\circ C$ ), обусловленный удалением адсорбированной и связанной воды, и слабый экзотермический эффект ( $355-455^\circ C$ ) с максимумом при  $400^\circ C$  (кристаллизация  $ZrO_2$ ). По результатам титрования состав гидроксида близок к  $\gamma$ -форме –  $ZrO(OH)_2$ .

После сушки при  $105^\circ C$  в течение 3 ч гидроксид превратился в сыпучий материал, состоящий из рыхлых агломератов размером до 100 мкм, которые по данным лазерной гранулометрии легко разрушаются кратковременной (1 мин) УЗ-обработкой до агрегатов со средним размером 15 мкм.

По данным электронной микроскопии (рис. 3, а) исходный ТХЦ – вещество слоисто-пластинчатого строения, содержащее агломераты от 2 до 50 мкм двух типов: плотные пластины, образующие сросшийся каркас, и рыхлые, беспорядочно ориентированные пластины. Присутствующие волокнистые образования являются, предположительно, продуктами частичного гидролиза ТХЦ, либо образовались под действием пучка электронов при съемке.

Сопоставление морфологии высушенного гидроксида с морфологией исходного ТХЦ (рис. 3, б) позволяет заключить, что гидроксид является псевдоанаморфозой по исходному соединению, его агломераты и агрегаты сложены частицами сферической и округлой формы размером от 50 до 200 нм.

По данным РФА гидроксид, полученный ГК из ТХЦ, так же как и из других соединений циркония, – рентгеноаморфное вещество. Анализ дифрактограмм продуктов термообработки гидроксида (рис. 4, а) показал, что содержание метастабильного тетрагонального  $ZrO_2$  доминирует (55%) в образце при  $400^\circ C$ , а с ростом температуры снижается вплоть до полного исчезновения фазы ( $900^\circ C$ ).

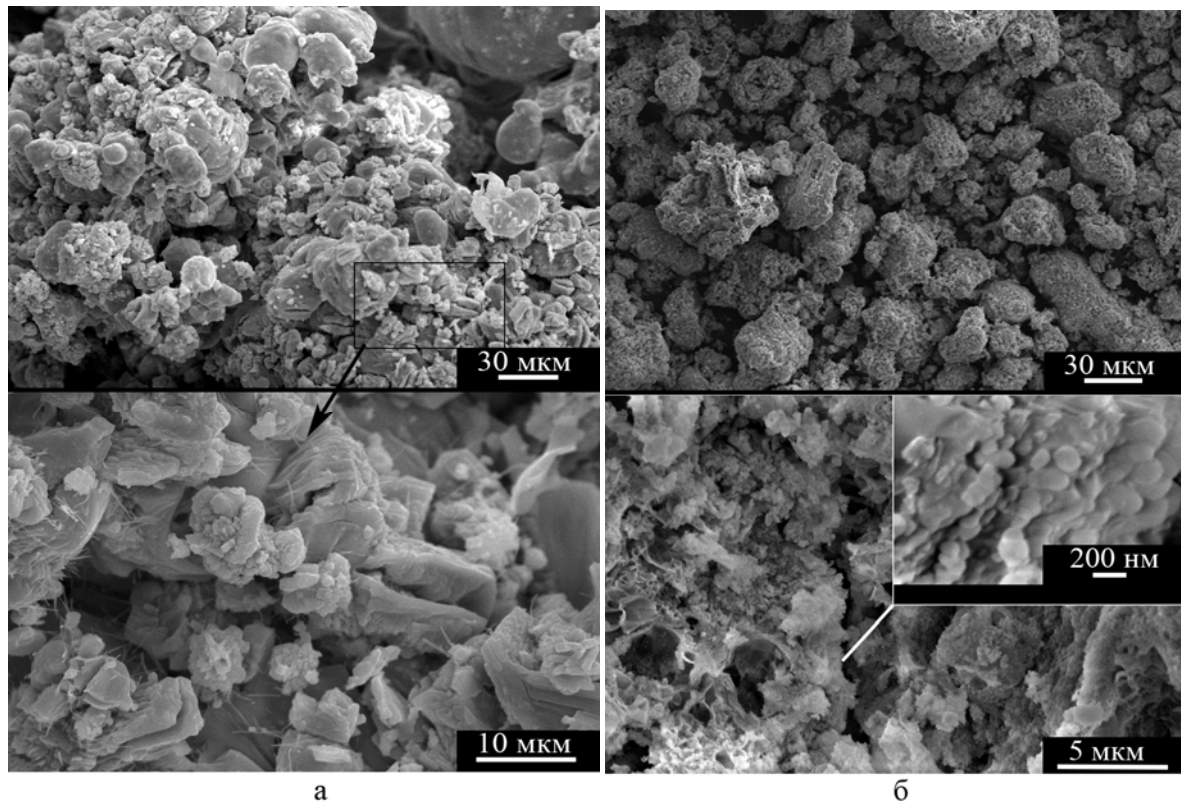


Рис. 3. Морфология тетраоксида циркония (а) и полученного из него гидроксида циркония (б)

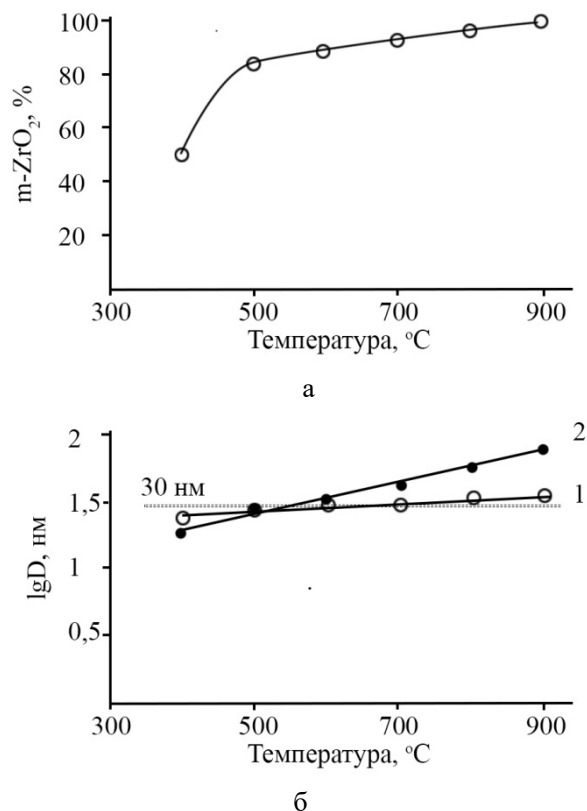


Рис. 4. Влияние температуры термообработки гидроксида циркония на содержание m-ZrO<sub>2</sub> (а) и размеры кристаллитов фаз (б) в порошке метастабильного тетрагонального диоксида циркония (1 – t-ZrO<sub>2</sub>; 2 – m-ZrO<sub>2</sub>)

Оценка размеров кристаллитов по дифрактограммам образцов показала (рис. 4, б), что с повышением температуры термообработки синтезированных гидроксидов размеры

кристаллитов метастабильного тетрагонального ZrO<sub>2</sub> увеличиваются и при температуре ~ 600°C их размер превышает критический (30 нм), что приводит к переходу метастабильной фазы t-ZrO<sub>2</sub> в m-ZrO<sub>2</sub>.

На основании полученных результатов можно заключить, что ГК ТХЦ в гидроксид разбавленными растворами аммиака является перспективным методом получения наноструктурированного ZrO<sub>2</sub>: процесс конверсии протекает очень быстро (время полуконверсии ≤ 3 сек), образующийся гидроксид является маловодным, хорошо фильтруется и слабо комкуется (рыхлые агрегаты размером 50-200 нм) при сушке.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60051).*

#### Список литературы

- Сахаров В.В., Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Апраксин И.А. О свойствах гидроокисей циркония и гафния // Ж. неорганической химии. – 1972. – Т. 17. Вып. 9. – С. 2392-2398.
- Матвеев В.А. Исследование твердофазного аммиачного гидролиза солей алюминия, титана и циркония // Химическая технология. – 2009. – № 8. – С. 449-453.
- Жуков А.В., Чижевская С.В., Пья Пью. Гетерофазная конверсия K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> в гидроксид циркония // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 7. – С. 762-768.

УДК 544.461:546.831.4

Коротченко Е.В., Жуков А.В., Чижевская С.В.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФТОРОЦИРКОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АММОНИЯ НА ГЕТЕРОФАЗНУЮ КОНВЕРСИЮ ИХ В ГИДРОКСИДЫ ЦИРКОНИЯ РАСТВОРОМ КОН

**Коротченко Екатерина Вадимовна**, студентка VI курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

**Жуков Александр Васильевич**, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: lexzhukov@yandex.ru;

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

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

*Изучен процесс гетерофазной конверсии фтороцирконатов щелочных элементов и аммония разного состава стехиометрическим и надстехиометрическим количеством 2,7М КОН при комнатной температуре. Установлен ряд изменения их реакционной способности:  $K_2ZrF_6 \ll (NH_4)_3ZrF_7 < (NH_4)_2ZrF_6 < K_3ZrF_7 < Cs_2ZrF_6$ .*

**Ключевые слова:** гетерофазная конверсия, кристаллоподобные гидроксиды циркония

## THE INFLUENCE OF NATURE OF FLUOROCIRCONATES OF ALKALINE ELEMENTS AND AMMONIUM ON IT IS HETEROPHASE CONVERSION INTO ZIRCONIUM HYDROXIDE BY KOH SOLUTION

Korotchenko E.V., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

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

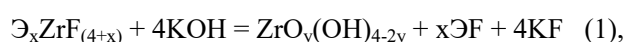
*The process of heterophase conversion of fluorozirconates of alkaline elements and ammonium of different composition with stoichiometric and superstoichiometric amounts of 2.7 M KOH at room temperature has been studied. The sequence of changes in the reactivity of fluorozirconates has been determined:  $K_2ZrF_6 \ll (NH_4)_3ZrF_7 < (NH_4)_2ZrF_6 < K_3ZrF_7 < Cs_2ZrF_6$ .*

**Keywords:** heterophase conversion, crystal-like zirconium hydroxides

Гидроксиды циркония (гафния) являются прекурсорами наноструктурированных порошков  $ZrO_2$  и соединений на его основе. Исключительно важна роль гидроксидов в технологии циркония, где их используют в качестве промежуточных продуктов для синтеза соединений с требуемым составом и структурой. Так, например, кристаллоподобный гидроксид циркония (гафния), полученный методом гетерофазной конверсии (ГК) из фтороцирконатов калия (ФЦК) применяется на одном из предприятий РФ в качестве промежуточного соединения для получения ядерно-чистого циркония. В отличие от осаждения из растворов, метод гетерофазной конверсии, основанный на обработке твердых солей водными растворами оснований, позволяет получить маловодные, хорошо фильтрующиеся осадки гидроксидов циркония [1]. На степень и скорость гетерофазной конверсии ФЦК в гидроксид циркония оказывает влияние большое количество факторов: природа исходного фтороцирконата, природа основания, его концентрация, количество и температура, а также условия проведения процесса (наличие и скорость перемешивания фаз), длительность процесса [2]. В настоящей работе на примере фтороцирконатов ряда щелочных элементов и аммония показано влияние состава

фтороцирконата и количества КОН на процесс их гетерофазной конверсии в гидроксиды циркония при комнатной температуре, в условиях перемешивания фаз.

В экспериментах использовали фтороцирконаты калия, цезия и аммония, синтезированные с помощью  $ZrO_2$  («ч», ТУ 6-09-2486-77),  $Cs_2SO_4$  («хч», ТУ 6-09-439-75),  $KF \cdot 2H_2O$  («чда», ГОСТ 20848-75),  $NH_4F$  («чда», ГОСТ 4518-75). Гетерофазную конверсию осуществляли водным раствором КОН («хч», ГОСТ 24363-80) с концентрацией 150 г/л (2,7М) при комнатной температуре в термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой. Расчет стехиометрически необходимого количества (СНК) щелочи для ГК соответствующего фтороцирконата проводили по уравнению реакции 1:



где Э =  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cs^+$ ;  
 $x = 2, 3$ ;  $y = 1, 5$ .

Содержание фтора в объединенном фильтрате (после разделения фаз и промывки твердой фазы) определяли потенциометрическим методом: титрованием нитратом лантана («хч», ТУ 6-09-4676-

83) с помощью иономера SevenMulti (Mettler Toledo).

Степень конверсии фтороцирконатов в гидроксиды циркония ( $\alpha$ ) рассчитывали как отношение массы фтора в объединенном фильтрате к содержанию фтора в исходном фтороцирконате.

С целью минимизации влияния размера кристаллов были синтезированы монофазные по данным РФА (D2 PHASER, Bruker)  $K_2ZrF_6$ ,  $Cs_2ZrF_6$ ,  $(NH_4)_2ZrF_6$ ,  $(NH_4)_3ZrF_7$ ,  $K_3ZrF_7$  с достаточно узким распределением кристаллов по размерам и с близким средним размером по ширине ( $100 \pm 5$  мкм). Морфологические особенности кристаллов фтороцирконатов и продуктов конверсии изучали с помощью оптического микроскопа Поляр 3 (Микромед) и электронного микроскопа Vega 3 (Tescan).

На рис. 1 представлены зависимости изменения во времени степени гетерофазной конверсии синтезированных фтороцирконатов щелочных элементов и аммония при использовании стехиометрически необходимого количества (СНК) раствора КОН и двукратного от СНК.

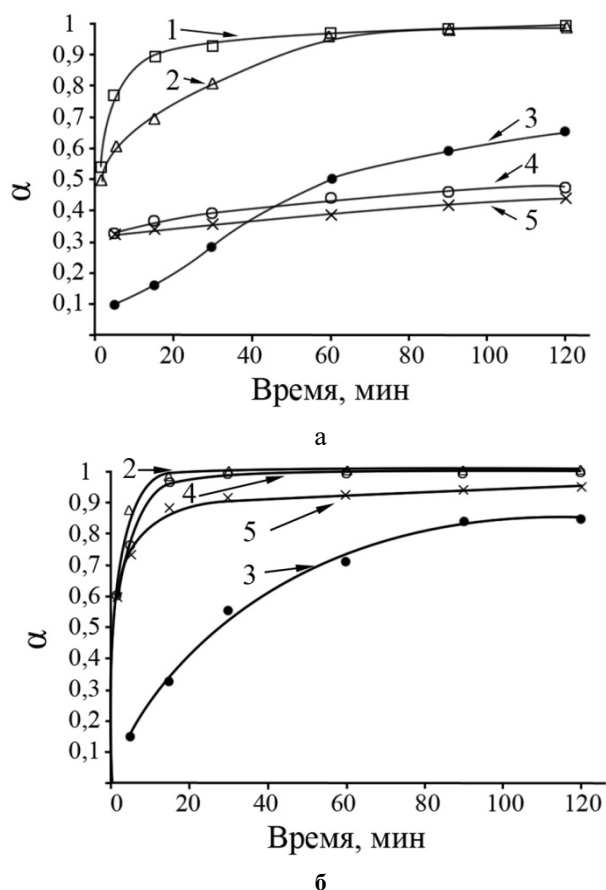


Рис. 1. Влияние длительности контакта фаз на степень конверсии в гидроксид циркония разных фтороцирконатов СНК (а) и двукратным от СНК (б) количеством КОН  
1 -  $Cs_2ZrF_6$ ; 2 -  $K_3ZrF_7$ ; 3 -  $K_2ZrF_6$ ; 4 -  $(NH_4)_2ZrF_6$ ; 5 -  $(NH_4)_3ZrF_7$

Анализ полученных зависимостей позволяет заключить, что синтезированные фтороцирконаты по их реакционной способности к 2,7М КОН можно расположить в ряд:  $K_2ZrF_6 \ll (NH_4)_3ZrF_7 <$

$(NH_4)_2ZrF_6 < K_3ZrF_7 < Cs_2ZrF_6$ . Незначительное повышение степени конверсии гекса- и гептафтороцирконатов аммония за время наблюдения при использовании стехиометрического количества КОН: ~30% (через 5 мин с момента контакта фаз) и ~40% (через 2 ч), связано с образованием в условиях эксперимента буферной системы. Подтверждением тому являются опыты с большим количеством КОН (рис. 1, б): равновесие в системе смещается, и степень конверсии этих фтороцирконатов резко повышается.

По данным РФА продукты конверсии наиболее реакционно-способного по отношению к КОН (СНК) фтороцирконата –  $Cs_2ZrF_6$  через 5-120 мин с момента контакта фаз представляют собой рентгеноаморфные гидроксиды циркония, тогда как продукты конверсии наименее реакционно-способного фтороцирконата –  $K_2ZrF_6$  – смесь рентгеноаморфного гидроксида и реликтовой фазы, содержание которой уменьшается с увеличением длительности контакта фаз. Аналогичная картина наблюдается и в системе с гептафтороцирконатом калия (полная конверсия в гидроксид наблюдается через 60 мин).

Доминирующей фазой продуктов конверсии в системе  $(NH_4)_2ZrF_6 - KOH$  (СНК) даже через 120 минут продолжает оставаться прекурсор, хотя в небольшом количестве присутствует фаза  $K_2ZrF_6$  и рентгеноаморфный гидроксид циркония. Иная картина наблюдается в системе  $(NH_4)_3ZrF_7 - KOH$ . Несмотря на обнаружение в продуктах конверсии  $(NH_4)_3ZrF_7$  стехиометрическим количеством КОН на начальном этапе фазы  $K_3ZrF_7$  и доминирование фазы прекурсора, через 60 минут от начала процесса обнаружена фаза гидроксифтороцирконата калия  $K_xZr(OH)_yF_z \cdot nH_2O$ , близкая к  $KZrF_3(OH)_2 \cdot nH_2O$  (JCPDS № 39-0566), которая через 120 мин становится доминирующей (при этом фаза  $(NH_4)_3ZrF_7$  не обнаруживается) (рис. 2).

Образовавшийся  $K_xZr(OH)_yF_z \cdot nH_2O$  относится к моноклинной сингонии P2 с параметрами решетки  $a = 7,897$ ,  $b = 7,053$ ,  $c = 6,203$ ,  $\beta = 97,409$ . Фаза рентгеноаморфного гидроксида в условиях эксперимента в системе  $(NH_4)_3ZrF_7 - KOH$  (СНК) не обнаружена.

Увеличение количества КОН в 2 раза над СНК резко ускоряет процесс гетерофазной конверсии фтороцирконатов аммония, цезия и гептафтороцирконата калия: полная конверсия их в гидроксиды достигается уже через 5 мин.

Все полученные гидроксиды независимо от природы фтороцирконата являются кристаллоподобными веществами (рис. 3), наследующими форму кристаллов исходного соединения. Наблюдающееся в процессе конверсии уменьшение среднего размера кристаллов гидроксидов на 15-30% (преимущественно длины) обусловлено изменением плотности вещества и возникновением внутренних напряжений при переходе кристаллического тела в наноструктурированное аморфное состояние.

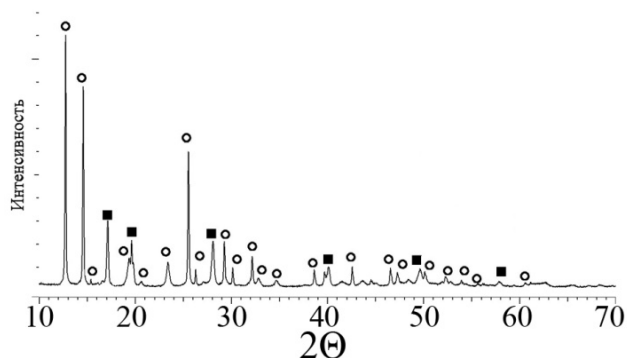


Рис. 2. Дифрактограмма продукта через 120 мин конверсии  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  стехиометрическим количеством КОН

■ –  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$ ; ○ –  $\text{K}_x\text{Zr}(\text{OH})_3\text{F}_z \cdot m\text{H}_2\text{O}$

Все синтезированные гидроксиды являются наноструктурированными веществами (рис. 3, е), состоящими из агрегатов сферической формы со средним размером от 80 до 100 нм.

При достижении степени конверсии близкой к 100% состав гидроксидов циркония приближается к  $\delta$ -форме –  $\text{ZrO}_{1.5}(\text{OH})$  (прекурсоры – фтороцирконаты щелочных элементов) или к смеси  $\delta$ - и  $\gamma$ -форм (прекурсоры – фтороцирконаты аммония).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60051).

#### Список литературы

1. Сахаров В.В., Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Апраксин И.А. О свойствах гидроокисей гафния и циркония // Ж. неорг. химии. – 1972. – Т. 17. – Вып. 9. – С. 2392-2298.

2. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пья Пью. Гетерофазная конверсия  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  в гидроксид циркония // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 7. – С. 762-768.

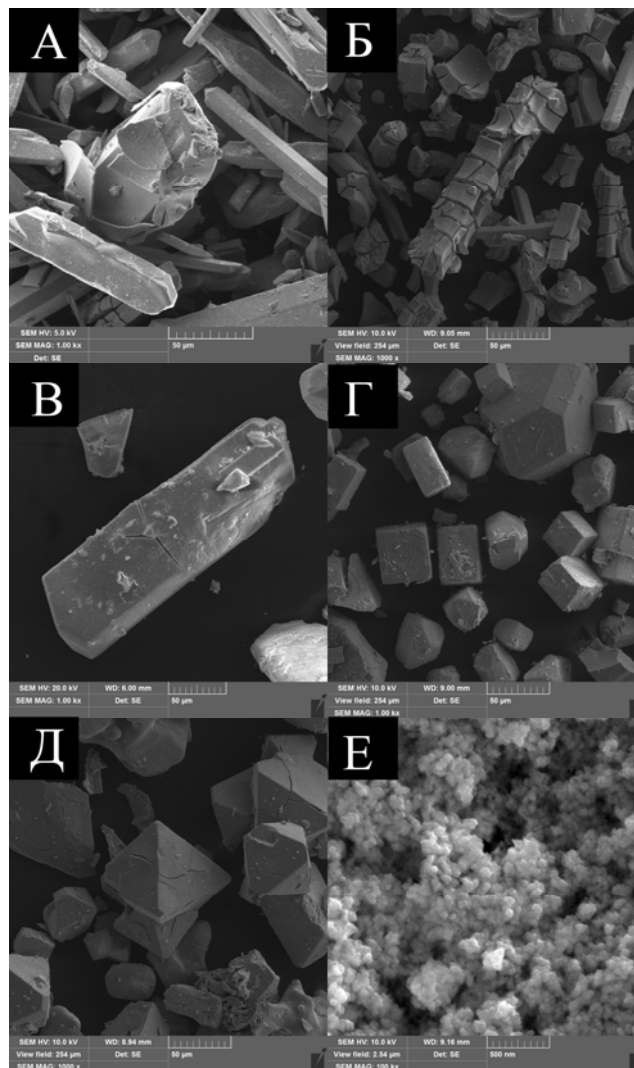


Рис. 3. Форма и размер частиц гидроксидов циркония, полученных из  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  (а),  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  (б),  $\text{Cs}_2\text{ZrF}_6$  (в),  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  (г),  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  (д); микроструктура гидроксидов (е). Метка 50 мкм (а-д), метка 500 нм (е)

УДК 66.061.351, 661.865

Шулин С.С., Плетюхина Ю.В., Чижевская С.В., Галиева Ж.Н.

## РАЗДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА СМЕСЯМИ ЭКСТРАГЕНТОВ CYANEX® 572–ТБФ И VERSATIC 10–ТБФ ИЗ НИТРАТНЫХ СРЕД

**Шулин Сергей Станиславович**, аспирант второго года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: [ShulinSergei@yandex.ru](mailto:ShulinSergei@yandex.ru);

**Плетюхина Юлия Владимировна**, студент VI курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ (ИМСЭН–ИФХ);

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

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

**Галиева Жанетта Николаевна**, к.т.н., зам. генерального директора ООО «ЛИТ» ГК «Скайград»  
ООО «ЛИТ» ГК «Скайград», Королев, Россия  
141090, г. Королёв, ул. Пионерская, д. 1, стр. 4

*Определены оптимальные составы смесей экстрагентов для разделения концентрата среднетяжелой группы РЗЭ, выделенного из апатитового концентрата. Установлены составы смесей, обеспечивающие наибольшие коэффициенты разделения Y, средних и тяжелых РЗЭ. Предложена последовательность операций переработки концентрата с получением высокочистого Y и элементов средней и тяжелой групп РЗЭ.*

**Ключевые слова:** апатит, среднетяжелая группа РЗЭ, экстракция, коэффициенты разделения, иттрий, средняя группа, тяжелая группа РЗЭ, Cyanex® 572, Versatic 10, ТБФ.

## THE LIQUID EXTRACTION SEPARATION FROM NITRIC SOLUTIONS OF HEAVY-MEDIUM GROUP OF RARE EARTH ELEMENTS, OBTAINED FROM THE APATITE CONCENTRATE, BY MIXTURES CYANEX® 572–TBP AND VERSATIC 10–TBP

*Shulin S.S., Pletuhina J.V., Chizhevskaya S.V., \*Galieva G.N.*

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

\*ООО «The Laboratory of Innovative Technology», group of companies «Skaigrad», Korolev, Russia

*The optimal compositions of mixtures of extractants for the separation of the heavy-medium group of rare earth elements obtained from the apatite concentrate have been determined. The compositions of mixtures demonstrating the highest separation coefficients for the selection of Y, of medium and heavy groups and heavy elements have been identified. It was offered the sequence of the separation of the concentrate till the selection of high-purity yttrium and the elements of the medium and heavy groups of rare earths.*

**Keywords:** apatite, rare earth elements of the heavy-middle group, extraction, separation coefficients, yttrium, medium group of REE, heavy group of REE, Cyanex® 572, Versatic 10, TBP.

В основе производства минеральных удобрений из апатита лежат два варианта переработки: серноокислотный и азотноокислотный. В серноокислотном варианте технологии РЗЭ осаждаются вместе с фосфогипсом, тогда как в азотнокислом они переходят в раствор и после отделения вымораживанием основной массы кальция РЗЭ выделяются экстракцией ТБФ. Второй вариант предпочтительнее, поскольку полученные фосфаты, из которых производят нитроаммофос, не содержат кальций, а полученный после экстракции групповой редкоземельный концентрат может быть использован для экстракционного разделения РЗЭ на группы и выделения индивидуальных РЗЭ [1].

По сравнению с лопаритом апатитовый концентрат (1%  $\sum \text{TR}_2\text{O}_3$ ) характеризуется высоким (7-9%) содержанием среднетяжелых РЗЭ (иттрий, европий, гадолиний, диспрозий и эрбий) [2]. Отличительной особенностью апатитового

концентрата является высокое содержание в нем иттрия (> 2,5%  $\sum \text{TR}_2\text{O}_3$ ). Российские предприятия по производству минеральных удобрений перерабатывают в год около 5 млн. т апатитового концентрата, что обеспечивает получение 50 тыс. т  $\sum \text{TR}_2\text{O}_3$ , или 3,5-4,5 тыс. т среднетяжелой группы в год. Извлечение даже половины РЗЭ позволит не только полностью обеспечить потребности в них различных отраслей промышленности, но и отправлять часть продукции на экспорт.

В 2013 г. Правительство РФ разработало Государственную Программу возрождения отечественной редкоземельной промышленности, предусматривающую вовлечение в переработку новых перспективных источников РЗЭ. Работы по извлечению РЗЭ при комплексной переработке апатита, начатые в 90-е гг. на Кирово-Чепецком химкомбинате [1], возобновлены в 2016 г. группой компаний «АКРОН» в Великом Новгороде. В



качестве товарных продуктов «АКРОН» производит оксиды церия, лантана, неодима, а также концентраты среднетяжелой группы РЗЭ.

Для разделения среднетяжелой группы РЗЭ в настоящее время применяют фосфорорганические кислоты, обеспечивающие высокие коэффициенты разделения смежных РЗЭ (Д2ЭГФК, P507, P229, Cyanex®272, Cyanex®301, Cyanex®302, Cyanex®572), по сравнению с экстрагентами других классов [3-7]. Выделение иттрия проводят с помощью нафтеновых и неодакановых кислот [8]. Основные недостатки кислых экстрагентов – малая емкость и трудность рекстракции. Частично устранить эти недостатки позволяет применение смесей кислых экстрагентов с нейтральными фосфорорганическими соединениями

(НФОС), однако при этом снижается селективность разделения [9]. Поэтому при организации производства по разделению среднетяжелой группы РЗЭ выбор оптимальных составов смесей кислых экстрагентов с НФОС является актуальной научной и практической задачей.

В настоящей работе изучена возможность экстракционного разделения РЗЭ в составе концентрата среднетяжелой группы производства «АКРОН» изомолярными смесями Cyanex®572–ТБФ и Versatic 10–ТБФ.

Состав концентрата (% масс.) среднетяжелой группы РЗЭ марки (Sm-Y) С-98 СТО 00203789-060-2013 производства «АКРОН» представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав концентрата среднетяжелой группы производства «АКРОН»

CeO <sub>2</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,06	0,76	36,35	9,37	14,64	1,07	5,89	0,80	0,68	0,03	0,04	30,31

В качестве экстрагентов использовали ТБФ (ОАО «Волжский Оргсинтез»), Cyanex®572 (Cytes Industries B.V.), США), а также Versatic 10 – неодакановая кислота («Hexion Inc», США). Разбавителем служил РЭД-3М (жидкость углеводородная нефтяная) (ООО «Углегорский Нефтехим»). Суммарная концентрация изомолярной смеси Cyanex®572–ТБФ составляла 1,0М, смеси Versatic 10–ТБФ – 1,5 М. Исходный раствор готовили растворением концентрата карбонатов среднетяжелой группы РЗЭ в азотной кислоте с последующей нейтрализацией избытка HNO<sub>3</sub> аммиаком до значения pH 1-4. Концентрация ΣTR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном растворах – 150 г/л выбрана на основании ранее проведенных исследований [9].

Эксперименты проводили при комнатной температуре (соотношение фаз О : В = 1 : 2), перемешивание фаз осуществляли в течение 15 минут. Экстрагенты предварительно обрабатывали раствором азотной кислотой с концентрацией, аналогичной ее концентрации в исходном растворе. После разделения фаз содержание РЗЭ в водной и органической фазах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (органическую фазу предварительно подвергали минерализации хлорной кислотой [10]). Коэффициенты распределения (D) и разделения (β) РЗЭ рассчитывали по известным формулам.

**Изомолярные смеси Cyanex®572–ТБФ.** На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов распределения Y, Sm, Gd, Dy, Tb и Ho от состава изомолярной смеси Cyanex®572–ТБФ.

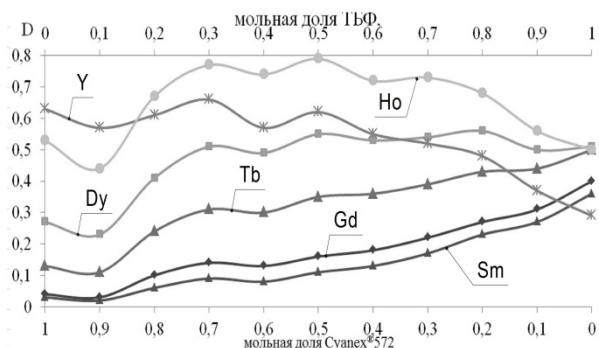
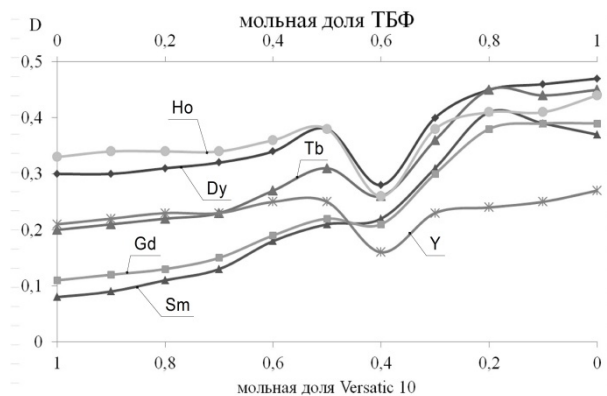


Рис. 1. Влияние состава изомолярной смеси Cyanex®572–ТБФ на коэффициенты распределения средних и тяжелых РЗЭ

Анализ полученных зависимостей показал, что значения D лантаноидов при экстракции изомолярными смесями Cyanex®572–ТБФ коррелируют с их атомным номером. Существенное различие между значениями D Sm, Gd и Tb, Dy, Ho свидетельствует о возможности использования указанной смеси экстрагентов для разделения средних и тяжелых РЗЭ, например, по линии Tb/Gd. Наиболее заметное различие значений D, а, следовательно, наиболее высокие коэффициенты разделения реализуются в области составов изомолярных смесей Cyanex®572–ТБФ от 1:0 до 0,4:0,6 (2:3). Увеличение доли ТБФ в смеси нивелирует различие в коэффициентах распределения средних и тяжелых РЗЭ.

Изомолярные смеси Cyanex®572–ТБФ составов 1:0 ÷ 0,6:0,4 (3:2) могут быть использованы и для разделения смежных тяжелых РЗЭ по линиям Dy/Tb, Ho/Dy. Значение коэффициента распределения иттрия находится между значениями коэффициентов распределения Ho и Dy в области составов изомолярных смесей Cyanex®572–ТБФ от 0,8:0,2 (4:1) до 0,4:0,6 (2:3).

**Изомолярные смеси Versatic 10–ТБФ.** На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов распределения тех же РЗЭ, что и на рис. 1, но при использовании в качестве экстрагента изомолярной смеси Versatic 10–ТБФ.



**Рис. 2. Влияние состава изомолярной смеси Versatic 10–ТБФ на коэффициенты распределения средних и тяжелых РЗЭ**

Сопоставление полученных зависимостей с приведенными на рис. 1 свидетельствует о том, что в отличие от смесей Cyanex<sup>®</sup>572–ТБФ, изомолярные смеси Versatic 10–ТБФ неэффективны для разделения соседних лантаноидов (различие значений D незначительно). Поэтому разделение Tb и Gd, Dy и Tb, Ho и Dy по соответствующим линиям невозможно. В тоже время значительное уменьшение коэффициента распределения иттрия по сравнению с остальными РЗЭ, наблюдаемое в этой системе в области составов изомолярной смеси от 0,2:0,8 (1:4) до 0,1:0,9 (1:9), позволяет использовать смеси Versatic 10–ТБФ для разделения иттрия и самария.

Проведенные эксперименты по экстракционному разделению РЗЭ в составе концентрата среднетяжелой группы производства «Акрон» из нитратных сред смесями Cyanex<sup>®</sup>572–ТБФ и Versatic 10–ТБФ показали, что при разделении РЗЭ, присутствующих в составе концентрата, богатого иттрием, целесообразно сначала отделить Y с помощью изомолярной смеси Versatic 10–ТБФ, после чего проводить отделение средних РЗЭ от тяжелых с помощью изомолярной смеси Cyanex<sup>®</sup>572–ТБФ с последующим выделением индивидуальных РЗЭ средней и тяжелой групп. Такая последовательность разделения имеет существенные преимущества, поскольку при

экстракции смесями Versatic 10–ТБФ иттрий остается в рафинате как наименее экстрагируемый элемент. Доочистка иттрия на втором каскаде с помощью ТБФ позволит получить высокочистый Y (99,99%).

### Список литературы

1. Петросьянц А.М., Щегольский В.А., Круглов М.А. Ядерная индустрия России: Сб. статей. М. Энергоатомиздат, 1999. – С. 598-599.
2. Способ переработки фосфатного редкоземельного концентрата, выделенного при нейтрализации азотнофосфорнокислого раствора, полученного после вскрытия апатита азотной кислотой: Пат. РФ 2086507 Гольдинов А.Л. и др.; заявитель и патентообладатель Кирово-Чепецкий химический комбинат, заявл. 26.05.1992; опубл. 10.08.1997.
3. Quinn J.E., Soldenhoff K.H., Stevens G.W. et al. Solvent extraction of rare earth elements using phosphonic/phosphinic acid mixtures // Hydrometallurgy. – 2015. – V. 157. – P. 298-305.
4. Jha M.K., Panda R., Kumar J.R., Yoo K., Lee J.Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals // Hydrometallurgy. – 2016. – V. 165. – P. 2-26.
5. Zhang Z., Jia Q., Liao W. Progress in the Separation Processes for Rare Earth Resources // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 2015. – V. 48. – P. 287.
6. Wang Y., Li F., Zhao Z., Dong Y. et al. The novel extraction process based on Cyanex<sup>®</sup>572 for separating heavy rare earths from ion-adsorbed deposit // Separation and Purification Technology. – 2015. – V. 151. – № 4. – P. 303-308.
7. Kolar E, Catthoor R.P.R., Kriel F.H. et al. Microfluidic Solvent Extraction of Rare Earth Elements from a Mixed Oxide Concentrate Leach Solution using Cyanex<sup>®</sup>572 // Chemical Engineering Science. 2016. V. 148. P. 298-305.
8. Deqian L.I. A review on yttrium solvent extraction chemistry and separation process // Journal of Rare Earths. – 2017. – V. 35. – № 2. – P. 107-119.
9. Абрамов А.М., Галиева Ж.Н., Соболев Ю.Б., Шулин С.С., Кулагин Б.Р. Исследования по экстракционному разделению концентратов редкоземельных элементов среднетяжелой группы различными экстрагентами // Цветная металлургия. – 2015. – Вып. 4. – С. 61-66.
10. Thermo Fisher Scientific iCAP 6000 Series User Guide. V3.1. – 2012. – 20 p.

УДК 546.831.4

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

## ВЛИЯНИЕ ФТОРИД-ИОНА НА СТАБИЛИЗАЦИЮ $t\text{-ZrO}_2$

**Евстигнеева Анастасия Дмитриевна**, студентка 4 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; e-mail: lexzhukov@yandex.ru;

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

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

*Изучено влияние добавок фторид-иона (до 10% масс.) к свежееосажденному и "старому" гидроксидам циркония на содержание в продуктах их термообработки при 500 и 600°C метастабильного тетрагонального диоксида циркония. Показано, что добавки F до 5% масс к "старому" гидроксиду (с малым количеством гидроксо-групп) незначительно снижают содержание метастабильного  $t\text{-ZrO}_2$  при 500°C и существенно повышают его содержание в случае свежееосажденного гидроксида. Добавки F к «старому» гидроксиду снижают содержание метастабильного  $t\text{-ZrO}_2$  при 600°C и приводят к появлению в продуктах термообработки свежееосажденного гидроксида наряду с KF фаз гепта- и гексафтороцирконатов калия.*

**Ключевые слова:** гидроксид циркония, метастабильный тетрагональный диоксид циркония, фторид-ион

## INFLUENCE OF FLUORID-ION ON STABILIZATION OF $t\text{-ZrO}_2$

Evstigneeva A.D., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

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

*The effect of fluoride ion additives (up to 10% by weight) on the freshly precipitated and "old" zirconium hydroxides on the content of metastable tetragonal zirconium dioxide at 500 and 600°C in the products of their heat treatment is studied. It was shown that the addition of F- up to 5% by weight to the "old" hydroxide (with a small amount of hydroxo-groups) slightly reduces the metastable  $t\text{-ZrO}_2$  content at 500°C and significantly increases its content in the case of freshly precipitated hydroxide. Additions of F to the "old" hydroxide reduce the metastable  $t\text{-ZrO}_2$  content at 600°C and lead to the appearance of freshly precipitated hydroxide in the products of heat treatment along with the KF phases of hepta- and hexafluorozirconate of potassium.*

**Keywords:** zirconium hydroxide, metastable tetragonal zirconia, fluoride ion

Широкое применение диоксида циркония в различных областях (электроизоляторы, стекла, полирующие и шлифовальные материалы, огнеупоры, керамические и композиционные материалы и т.д.) ограничивает неустойчивость его тетрагональной фазы (переход ее в моноклинную сопровождается уменьшением плотности, что приводит к растрескиванию материала). Предотвратить фазовый переход позволяют добавки ряда оксидов ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и др.), образующих с  $\text{ZrO}_2$  твердые растворы [1]. В некоторых областях, например, при изготовлении катализаторов, применяют метастабильную тетрагональную модификацию (может существовать совместно с моноклинной при комнатной температуре) [2]. Метастабильный тетрагональный диоксид циркония устойчив в том случае, если размеры его кристаллитов не превышают 30 нм [3].

Устойчивость метастабильного диоксида циркония во многом зависит от метода его синтеза (например, механической активацией гидроксида [4]) и чистоты прекурсора [5]. На фазовые

превращения  $\text{ZrO}_2$  влияют как катионы металлов, так и анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.).

При конверсии фтороцирконатов калия или аммония в гидроксиды циркония растворами оснований чрезвычайно трудно полностью удалить ионы фтора из состава последних, поэтому при термообработке гидроксидов они могут влиять на содержание синтезируемого метастабильного тетрагонального диоксида циркония ( $t\text{-ZrO}_2$ ). Сведения о роли фторид-ионов на содержание (устойчивость) метастабильного  $t\text{-ZrO}_2$  в доступной литературе нами не обнаружены.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния присутствия фторид-ионов в гидроксидах циркония с разным количеством гидроксо-групп на содержание метастабильного  $t\text{-ZrO}_2$  при термообработке гидроксидов при 500 и 600°C.

В качестве исходных соединений (прекурсоров) метастабильного  $t\text{-ZrO}_2$  с разным количеством гидроксо-групп использовали реактивный гидроксид циркония квалификации «ч» (ТУ 6-09-1257-76) и гидроксид, полученный осаждением аммиаком из раствора оксихлорида циркония  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

квалификации «хч»; в качестве источника загрязнения фторид-ионами –  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  квалификации «ч» (ГОСТ 20848-75).

Добавки фторида калия в гидроксиды вводили из расчета достижения содержания  $\text{F}^-$  ( $\omega_{\text{F}}$ ) от 1 до 10% масс., после чего смесь гомогенизировали кратковременной механообработкой (20 с) в вибрационной мельнице MM-400 (Retsch) в водной среде (1:10). Полученные суспензии сушили в вакуумном шкафу DZF-6020 Labtex в течение 12 ч при 110 °С и подвергали термообработке в муфельной печи L-24/11 (Nabertherm) при 500 и 600°С (скорость нагрева 10°С/мин, длительность изотермической выдержки  $\tau_{\text{ИВ}} = 2$  ч).

Содержание циркония в высушенных гидроксидах определяли гравиметрическим методом, ОН-групп – методом Тананаева-Зайцева. Фазовый состав образцов устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER (Bruker). Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS PDF-2 и программного обеспечения DIFFRAC.EVA. Количественный фазовый анализ (размеры кристаллитов и содержание фаз) оценивали с использованием программного обеспечения DIFFRAC.TOPAS 4.2.

**"Старый" гидроксид циркония.** По результатам титрования содержание ОН-групп в высушенном реактивном гидроксиде циркония после 1 ч титрования не превышает 0,4 на г-атом Zr, что свидетельствует о глубоко зашедших процессах старения (состав близок к  $\delta$ -форме или ее смеси с аморфным  $\text{ZrO}_2$ ).

На дифрактограммах образцов оксидов, полученных термообработкой "старого" гидроксида циркония (86,2% масс.  $\text{ZrO}_2$ ) с добавками KF (рис. 1), доминирующей фазой является моноклинный диоксид циркония – m- $\text{ZrO}_2$  (JCPDS № 37-1484). Содержание метастабильного t- $\text{ZrO}_2$  (JCPDS № 79-1769) в образцах гидроксида с добавками 1-3% масс.  $\text{F}^-$  после их термообработки при 500°С постоянно (с 22%) и незначительно снижается (до 18%) с увеличением добавки фторид-ионов 5-10% масс. В образцах, полученных термообработкой при 600°С, оно снижается с 15% (0 и 1% масс.  $\text{F}^-$ ) до 8% (3-10% масс.). Следует отметить, что в образцах гидроксидов с добавкой 10% масс.  $\text{F}^-$  обнаружена фаза KF (JCPDS № 85-1314).

Зависимости размеров кристаллитов метастабильного t- $\text{ZrO}_2$  от величины добавки фторид-ионов для изученных температур практически симбатны (рис. 2, А): при содержании  $\text{F}^-$  до 1% размеры кристаллитов увеличиваются незначительно: до 11 нм при 500°С и до 13 нм при 600°С, после чего снижаются до 9 и 11 нм при 500 и 600°С соответственно ( $\omega_{\text{F}} = 10\%$ ).

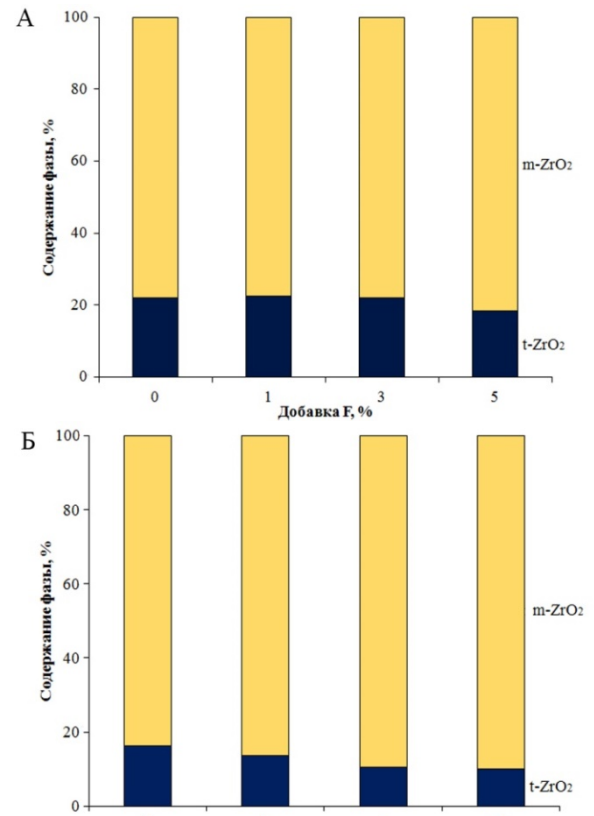


Рис. 1. Фазовый состав продуктов, полученных термообработкой "старого" гидроксида циркония без и с добавками KF при 500°С (А) и 600°С (Б)

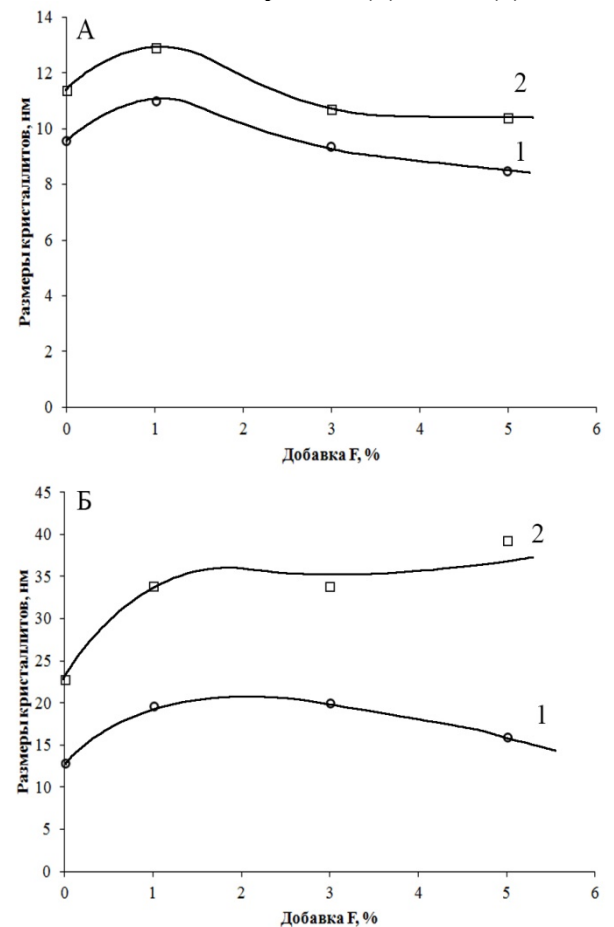
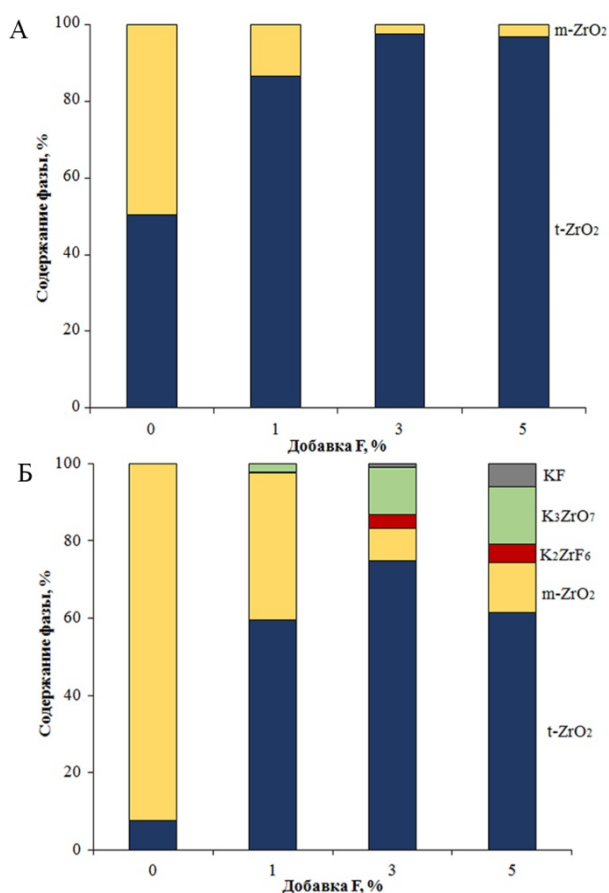


Рис. 2. Влияние добавок KF в гидроксиды циркония (А – "старый"; Б – свежееосажденный) на размер кристаллитов метастабильного t- $\text{ZrO}_2$ , полученного при 500 °С (1) и 600 °С (2)



**Свежеосажденный гидроксид.** По результатам титрования содержание ОН-групп в высушенном свежеосажденном гидроксиде циркония в 3 раза выше по сравнению со "старым" – 1,2 на г-атом Zr после 1 ч титрования, что указывает на его более высокую реакционную способность к обмену на F<sup>-</sup> [6].

Поэтому, как и следовало ожидать, добавки фторид-иона к свежеосажденному гидроксиду (80,6% масс. ZrO<sub>2</sub>) оказывают существенное влияние на поведение его при термообработке. В образцах с добавкой до 5%, полученных термообработкой при 500°C (рис. 3, А) содержание метастабильного t-ZrO<sub>2</sub> возрастает почти вдвое (с 50 до 98%), и несколько снижается (до 84%) в образце с добавкой 10% масс. F<sup>-</sup> (в образце обнаружены также фаза KF и гексафтороцирконата калия K<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> (JCPDS № 10-0372)).



**Рис. 3. Фазовый состав продуктов, полученных термообработкой свежеосажденного гидроксида циркония без и с добавками фтора при 500°C (А) и 600°C (Б)**

При увеличении температуры термообработки образца свежеосажденного гидроксида, не содержащего добавок KF, до 600°C содержание метастабильного t-ZrO<sub>2</sub> снижается до 7% по сравнению с аналогичным образцом при температуре термообработки 500°C, но возрастает (до 60%, ω<sub>F</sub> = 1%), а затем до 75% (ω<sub>F</sub> = 3%). При дальнейшем увеличении добавки содержание метастабильного t-ZrO<sub>2</sub> снижается до 60% (ω<sub>F</sub> = 5%) и до 55% (ω<sub>F</sub> = 10%). Во всех образцах с добавками KF при температуре термообработки 600°C обнаружены фаза KF и фазы гекса- (K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) и гепта- (K<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>) и

гексафтороцирконата калия – K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> (JCPDS № 37-0035).

Анализ зависимостей размеров кристаллитов метастабильного t-ZrO<sub>2</sub> при разных температурах показал, что если при 500°C зависимость похожа на аналогичные зависимости в системе "старый" гидроксид – KF: с увеличением ω<sub>F</sub> с 0 до 3% размеры кристаллитов сначала увеличиваются (с 13 до 20 нм), а при увеличении ω<sub>F</sub> до 10% уменьшаются до 13 нм (рис. 2, Б), то при 600°C размеры кристаллитов непрерывно увеличиваются с ростом содержания добавки и уже при ω<sub>F</sub> = 1% превышают критический размер 30 нм [3].

Различное влияние на содержание (устойчивость) метастабильного t-ZrO<sub>2</sub> при термообработке "старого" и свежеосажденного гидроксидов добавок фторид-иона связано, по нашему мнению, с различным составом (предысторией получения) гидроксидов. Фторид-ионы практически не встраиваются в кристаллическую структуру "старого" гидроксида с небольшим количеством гидроксо-групп, а, следовательно, не влияют на фазовые превращения аморфного диоксида циркония. В случае свежеосажденного гидроксида происходит частичное замещение ОН-групп на F [6]. Гидроксо-группы удаляются при термообработке (110-400°C), в отличие от фтора, который и повышает устойчивость метастабильного t-ZrO<sub>2</sub>. Наличие фаз гекса- и гексафтороцирконатов калия при термообработке смесей при 600°C является следствием термоэволюционных процессов в системе свежеосажденный гидроксид – KF.

### Список литературы

1. Плинер С.Ю., Дабижа А.А. Упрочнение керамики из диоксида циркония за счет тетрагонально-моноклинного превращения // Огнеупоры – 1986. № 3. – С. 58-62.
2. Кузнецова П.Н., Твердохлебов В.П., Кузнецова Л.И. и др. Новые катализаторы на основе диоксида циркония для изомеризации алканов нефтяных фракций // J. of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2011. № 4 – Р. 438-452.
3. 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. – Р. 1253–1257.
4. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М. и др. Твердофазные превращения моноклинного оксида циркония при механической обработке в аппаратах различного типа // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. № 2. – С. 193-199.
5. Srinivasan R., Taulbee D., Davis B.H. The effect of sulfate on the crystal structure of zirconia // Catalysis Letters. – 1991. № 9. – Р. 1-8.
6. Деревянко А.С., Барышников Н.В. Поведение гидроксида циркония в водных растворах калия и аммония // Научные труды Гиредмета. – 1979. – Т. 88. Редкие металлы. – С. 34-40.

УДК 542.61

Вольф А.С., Абашев Л.М., Костикова Г.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ U(VI), Pu(IV) И Am(III) ИЗ КАРБОНАТНО-ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МТОА****Вольф Алексей Сергеевич**, инженер 1 категории кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: alexwolf1994@gmail.com;**Абашев Линар Мансурович**, аспирант 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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Костикова Галина Валерьевна**, к.х.н, старший научный сотрудник сектора экстракции лаборатории новых физико-химических проблем, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*Проведены исследования по разделению U(VI), Pu(IV) и Am(III) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом метилтриоктиламмония (МТОА). Максимальная величина коэффициента разделения U(VI) и Pu(IV) составила 85-87, U(VI) и Am(III) - 78, Pu(IV) и Am(III) - 15. Показана возможность совместного извлечения U(VI) и Pu(IV) в органическую фазу и очистки их от Am(III).***Ключевые слова:** жидкостная экстракция, карбонат метилтриоктиламмония, карбонатно-фторидные соединения, уран(VI), плутоний(IV), америций(III), отработавшее ядерное топливо, CARBEX-процесс**EXTRACTION SEPARATION OF U(VI), Pu(IV) AND Am(III) FROM CARBONATE-FLUORIDE SOLUTIONS OF CARBONATE MTOA**

Wolf A.S., Abashev L.M., Kostikova G.V.\*, Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

\*A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS

*The study on the separation of U(VI), Pu(IV) and Am(III) from carbonate-fluoride solutions of carbonate methyltrioctylammonium (MTOA). The maximum value of the separation factor of U(VI) and Pu(IV) made 85-87, U(VI) and Am(III) - 78, Pu(IV) and Am(III) - 15. Shown the possibility of joint extraction of U(VI) and Pu(IV) in the organic phase and purification of the Am(III).***Keywords:** liquid extraction, methyltrioctylammonium carbonate, carbonate-fluoride compounds, uranium(VI), plutonium(IV), americium(III), spent nuclear fuel, CARBEX-process

В РХТУ им. Д.И. Менделеева и ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН совместно проводится разработка нового водно-химического метода переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных средах – КАРБЭКС-процесса [1]. Его основной стадией является экстракционный карбонатный аффинаж U(VI) и Pu(IV) от продуктов деления (ПД), в частности от америция из карбонатных растворов, образующихся при окислительном растворении топливной композиции. Актуальность и практическая важность разработки КАРБЭКС-процесса обусловлена, прежде всего, необходимостью разработки технологии переработки ОЯТ нового поколения, с высоким уровнем пожаро- и взрывобезопасности экстракционного передела, комплексностью переработки ОЯТ и другими преимуществами по сравнению с известным методом – ПУРЭКС-процессом.

Согласно разрабатываемым подходам переработки ОЯТ, карбонатные растворы, поступающие на экстракционную переработку, могут быть либо карбонатными, в случае реализации КАРБЭКС-процесса, содержащими карбонатные и пероксидно-карбонатные соединения урана, плутония и ПД, либо фторидно-карбонатными, в

случае реализации КАРБОФТОРЭКС-процесса, содержащими карбонатные и фторидно-карбонатные соединения урана, плутония и ПД.

В качестве экстрагента урана и плутония в КАРБЭКС-процессе принято использовать соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и в частности карбонат метилтриоктиламмония (МТОА) [2].

В работе [3], при использовании ПЭС и ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ , было установлено образование в водных карбонатных и карбонатно-фторидных растворах комплексов состава  $\text{M}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ,  $\text{M}_3[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_3]$  и  $\text{M}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_4]$ , которые при экстракции карбонатом МТОА переходят в органическую фазу с образованием соединений состава:

$(\text{R}_4\text{N})_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2] \cdot n(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3$ ,  
 $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_2]$ , где  $\text{R}_4\text{N}^+$  – четвертичный аммониевый катион,  $n=1-2$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)\text{F}_4]$ ,  
 $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{F}_4] \cdot n\text{R}_4\text{NF}$  и  
 $(\text{R}_4\text{N})_4[(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3) \cdot n\text{R}_4\text{NF}]$ , где  $n=1-2$ . Величины коэффициентов распределения U(VI) в органическую фазу могут достигать 1000, а коэффициенты очистки U(VI) от РЗЭ(III) -  $10^5$ . В то же время данных по экстракции и Pu(IV) и Am(III) и тем более данных по разделению U(VI), Pu(IV) и

Am(III) из карбонатно-фторидных растворов ЧАС в литературе не обнаружено. В связи с чем целью работы явилось: изучение экстракционного разделения U(VI), Pu(IV) и Am(III) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом МТОА.

Расчет величины коэффициентов распределения Am(III) и Pu(IV) проводили на основании радиометрического определения гамма- и альфа-счета соответственно в водной и органической фазах на гамма-бета-альфа спектрометр-радиометр МКГБ-01. Концентрацию U(VI) определяли спектрофотометрическим методом с Арсенazo-III на КФК-3 ЗОМЗ и титриметрическим методом с фенилантраниловой кислотой. Концентрацию карбонат-ионов определяли потенциометрическим титрованием с стеклянным электродом на pH/ORP-метре Hanna марки HI2211. Концентрацию фторид-ионов определяли потенциометрическим титрованием в присутствии фторид-селективного электрода на универсальном иономере марки Эконикс ЭКПЕРТ – 001.

В работе использовали  $^{238}\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  полученный из  $^{238}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по методике, описанной в монографии Черняева [4]. Состав соли был подтвержден методом рентгенофазового анализа (РФА) (карта № 47-0577 JCPDS). В качестве исходных соединений америция и плутония использовали оксиды  $^{241}\text{Am}_2\text{O}_3$  и  $^{239}\text{PuO}_2$ , которые вначале растворяли в HF, а затем нейтрализовали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с получением карбонатно-фторидных растворов.

На начальном этапе была исследована экстракция U(VI), Pu(IV) и Am(III) из индивидуальных фторидных и карбонатно-фторидных растворов 0,25M карбонатом МТОА в толуоле. В работе [5] было показано, что при экстракции 0,1 н раствором карбоната МТОА в бензоле с ростом концентрации  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в исходном растворе с 0,01M до 1,0M, величины коэффициентов распределения U(VI), Pu(IV) и Am(III) снижаются на 3 порядка. В

то же время данных по влиянию концентрации F<sup>-</sup>-ионов на экстракцию U(VI), Pu(IV) и Am(III) в литературе отсутствуют. Экспериментальные данные, отражающие зависимость величин коэффициентов распределения U(VI), Pu(IV) и Am(III) от концентрации NaF, при экстракции 0,25M карбонатом МТОА в толуоле из водного раствора приведены в табл. 1.

В области концентрации NaF 0,1-0,2M, величины  $D_{\text{U(VI)}}$  выше  $D_{\text{Pu(IV)}}$ , в области концентрации NaF 0,4-1,0M, Pu(IV) лучше экстрагируется чем U(VI). Увеличение  $D_{\text{U(VI)}}$  и  $D_{\text{Pu(IV)}}$  при концентрации NaF 0,1-0,4M, а затем их снижение можно объяснить с позиции различной экстракционной способности фторидных и карбонатно-фторидных соединений, которые могут образовываться в присутствии карбонатных групп в составе карбонатной формы экстрагента. Повидимому восходящие участки связаны с экстракцией именно карбонатных или смешанных карбонатно-фторидных соединений U(VI) и Pu(IV), а нисходящие вызваны повышением доли конкурентной экстракцией фторид-иона с ростом его концентрации в водной фазе. В случае Am(III), с ростом концентрации NaF от 0,1M до 1,0M величина  $D_{\text{Am(III)}}$  снижается с 327 до 17. Причем видно, что значения  $D_{\text{Am(III)}}$  практически во всей области концентрации NaF, выше значений  $D_{\text{U(VI)}}$  и  $D_{\text{Pu(IV)}}$ .

Расчетные величины  $\beta_{\text{U(VI)/Pu(IV)}}$ ,  $\beta_{\text{U(VI)/Am(III)}}$  и  $\beta_{\text{Pu(IV)/Am(III)}}$  указывают на низкую эффективность данной системы для разделения U(VI), Pu(IV) и Am(III).

В присутствии 0,25M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $D_{\text{Pu(IV)}}$ ,  $D_{\text{U(VI)}}$  и  $D_{\text{Am(III)}}$  в области концентрации NaF 0,1-1,0M снижаются. Экспериментальные данные, отражающие зависимость величин коэффициентов распределения U(VI), Pu(IV) и Am(III) от концентрации NaF, при экстракции 0,25M карбонатом МТОА в толуоле из раствора содержащего 0,25M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приведены в табл. 2.

Таблица 1. Величины коэффициентов распределения и разделения U(VI), Pu(IV) и Am(III) при экстракции карбонатом МТОА из фторидных растворов.

№ п.п.	C(NaF), M	$D_{\text{U(VI)}}$	$D_{\text{Pu(IV)}}$	$D_{\text{Am(III)}}$	$\beta_{\text{U(VI)/Pu(IV)}}$	$\beta_{\text{Pu(IV)/Am(III)}}$	$\beta_{\text{U(VI)/Am(III)}}$
1	0,1	61	38	329	1,6	8,7	5,4
2	0,2	166	130	319	1,3	2,5	1,9
3	0,4	210	359	302	1,7	1,2	1,4
4	0,6	117	217	193	1,9	1,1	1,6
5	1,0	67	131	17	2,0	7,7	7,7

Условия: содержание U(VI), Pu(IV) и Am(III) в растворе: 0,06M,  $2 \cdot 10^{-4}$ M и  $2 \cdot 10^{-8}$ M, соответственно. Экстрагент: 0,25M раствор карбоната МТОА в толуоле. Условия экстракции: O:B=1:1,  $\tau_{\text{эк}}=3$  мин.,  $t=25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Таблица 2. Величины коэффициентов распределения и разделения U(VI), Pu(IV) и Am(III) при экстракции карбонатом МТОА из карбонатно-фторидных растворов, C( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )=0,25M.

№ п.п.	C(NaF), M	$D_{\text{U(VI)}}$	$D_{\text{Pu(IV)}}$	$D_{\text{Am(III)}}$	$\beta_{\text{U(VI)/Pu(IV)}}$	$\beta_{\text{Pu(IV)/Am(III)}}$	$\beta_{\text{U(VI)/Am(III)}}$
1	0,1	178	416	135	2,3	3,1	1,3
2	0,2	101	269	182	2,7	1,5	1,8
3	0,4	90	253	51	2,8	5,0	1,8
4	0,6	65	125	8,1	1,9	15,4	8,0
5	1,0	39	2,4	0,45	16,3	5,3	86,7

Условия: содержание U(VI), Pu(IV) и Am(III) в растворе: 0,06M,  $2 \cdot 10^{-4}$ M и  $2 \cdot 10^{-8}$ M, соответственно, концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 0,25M. Экстрагент: 0,25M раствор карбоната МТОА в толуоле. Условия экстракции: O:B=1:1,  $\tau_{\text{эк}}=3$  мин.,  $t=25 \pm 1^\circ\text{C}$ .



Максимально достигаемая величина  $D_{Pu(IV)}$ , табл. 2 выше по сравнению с экстракцией из фторидных растворов. В области концентрации NaF 0,1-0,7M,  $D_{Pu(IV)}$  выше  $D_{U(VI)}$ , а в области 0,7-1,0M - ниже. В тоже время  $D_{U(VI)}$  и  $D_{Am(III)}$  в присутствии 0,25M  $Na_2CO_3$  снижаются во всей области концентрации NaF. Повышение  $D_{Pu(IV)}$  в присутствии  $Na_2CO_3$  может быть связано с образованием карбонатных соединений Pu(IV) экстракционная способность которых при экстракции карбонатом МТОА выше по сравнению с фторидными соединениями Pu(IV).

Достаточно эффективная очистка U(VI), Pu(IV) от Am(III) может быть реализована только в области концентрации NaF более 0,6M. Максимально достигаемые величины  $\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$ ,  $\beta_{U(VI)/Am(III)}$  и  $\beta_{Pu(IV)/Am(III)}$  для данной системы составили 16,3, 15,4 и 86,7 соответственно.

При увеличении концентрации  $Na_2CO_3$  в растворе до 0,5M,  $D_{U(VI)}$ ,  $D_{Pu(IV)}$  и  $D_{Am(III)}$ , табл. 3 по сравнению с предыдущими экстракционными системами во всей области концентрации NaF ниже. Это связано с увеличением вклада карбонат-ионов в процессы конкурентной экстракции, причем для U(VI) снижение

$D_{Me}$ , выражено не так ярко как для Pu(IV) так и для Am(III). Следует также отметить, что  $D_{U(VI)}$  в данной системе выше  $D_{Pu(IV)}$ , в тоже время в при концентрации  $Na_2CO_3$  равной 0,25M, наблюдалась обратная картина.

Расчетные значения  $\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$ ,  $\beta_{U(VI)/Am(III)}$  и  $\beta_{Pu(IV)/Am(III)}$  показывают, что в область высоких концентраций NaF и  $Na_2CO_3$  происходит эффективная очистка U(VI) от Pu(IV) и Am(III). Максимально достигаемые величины  $\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$ ,  $\beta_{U(VI)/Am(III)}$  и  $\beta_{Pu(IV)/Am(III)}$  для данной системы составили 84,5, 77,7 и 2,6 соответственно.

В табл. 4 представлены значения  $D_{U(VI)}$ ,  $D_{Pu(IV)}$  и  $D_{Am(III)}$  при постоянной концентрации NaF равной 0,8M в растворе в зависимости от концентрации  $Na_2CO_3$  при экстракции 0,25M карбонатом МТОА в толуоле.

Концентрация NaF, равная 0,8M, была выбрана на основании максимального значения величин  $\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$  и  $\beta_{U(VI)/Am(III)}$ , т.е. условия максимально эффективного разделения U(VI) и Pu(IV); U(VI) и Am(III). Как видно из табл. 4 с ростом концентрации  $Na_2CO_3$  значение  $\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$  и  $\beta_{U(VI)/Am(III)}$  возрастает, что позволяет говорить о эффективной очистке U(VI) от Pu(IV) и Am(III) в данных условиях.

Таблица 3. Величины коэффициентов распределения и разделения U(VI), Pu(IV) и Am(III) при экстракции карбонатом МТОА из карбонатно-фторидных растворов,  $C(Na_2CO_3)=0,5M$ .

№ п.п.	C(NaF), M	$D_{U(VI)}$	$D_{Pu(IV)}$	$D_{Am(III)}$	$\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$	$\beta_{Pu(IV)/Am(III)}$	$\beta_{U(VI)/Am(III)}$
1	0,1	63,4	13,7	5,3	4,6	2,6	12,0
2	0,2	52,5	5,4	2,6	9,7	2,1	19,9
3	0,4	42,4	2,0	1,1	20,9	1,9	39,2
4	0,6	26,5	0,7	0,4	36,5	1,8	64,1
5	1,0	18,9	0,2	0,2	84,5	1,1	77,7

Условия: содержание U(VI), Pu(IV) и Am(III) в растворе: 0,06M,  $2 \cdot 10^{-4}M$  и  $2 \cdot 10^{-8}M$ , соответственно, концентрация  $Na_2CO_3$  – 0,5M. Экстрагент: 0,25M раствор карбоната МТОА в толуоле. Условия экстракции: O:B=1:1,  $\tau_k=3$  мин.,  $t=25 \pm 1^\circ C$ .

Таблица 4. Величины коэффициентов распределения и разделения U(VI), Pu(IV) и Am(III) при экстракции карбонатом МТОА из карбонатно-фторидных растворов,  $C(NaF)=0,8M$ .

№ п.п.	C( $Na_2CO_3$ ), M	$D_{U(VI)}$	$D_{Pu(IV)}$	$D_{Am(III)}$	$\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$	$\beta_{Pu(IV)/Am(III)}$	$\beta_{U(VI)/Am(III)}$
1	0,25	52,0	63,7	4,3	0,8	14,9	12,2
2	0,30	37,2	6,8	1,3	5,5	5,4	29,7
3	0,35	30,5	3,4	0,7	8,9	5,0	44,2
4	0,40	17,7	1,4	0,7	12,6	2,1	26,4
5	0,50	23,0	0,5	0,3	48,4	1,5	69,7

Условия: содержание U(VI), Pu(IV) и Am(III) в растворе: 0,06M,  $2 \cdot 10^{-4}M$  и  $2 \cdot 10^{-8}M$ , соответственно, концентрация NaF – 0,8M. Экстрагент: 0,25M раствор карбоната МТОА в толуоле. Условия экстракции: O:B=1:1,  $\tau_k=3$  мин.,  $t=25 \pm 1^\circ C$ .

Таким образом установлено, что с ростом концентрации NaF и  $Na_2CO_3$  в растворе, величины  $\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$  и  $\beta_{U(VI)/Am(III)}$  возрастают, а  $\beta_{Pu(IV)/Am(III)}$  снижается. Максимальные величины  $\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$  и  $\beta_{U(VI)/Am(III)}$  в случае экстракции 0,25M карбонатом МТОА в толуоле из раствора 0,5M  $Na_2CO_3+0,8M$  NaF, составили 85 и 78 соответственно. Максимальная величина  $\beta_{Pu(IV)/Am(III)}$  в случае экстракции 0,25M карбонатом МТОА в толуоле из раствора 0,25M  $Na_2CO_3+0,8M$  NaF, составили 15. Изученные экстракционные системы могут быть использованы как для совместного извлечения U(VI) и Pu(IV) в органическую фазу, так и для эффективного их разделения при этом так же происходит эффективная очистка от Am(III). Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Соглашение № 14-23-00188.

#### Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // ДАН. 2008. Т. 423. №1. С. 69-71.
2. Вильсон А.С. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). // Доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 219.
3. Сан Тун Экстракция разнолигандных ( $CO_3^{2-}$ , F<sup>-</sup>,  $O_2^{2-}$ , OH<sup>-</sup>) комплексов U(VI) солями ЧАО из карбонатных растворов: Дисс. ... канд. хим. наук. М. 2013. 130 с.
4. И.И. Черняев, Комплексные соединения урана, М.: Наука, 1964.
5. Отчет ORNL-3496 Brown K.B. Chemical technology division chemical development section C progress report on separations process research for january- june, 1963.

УДК 542.61

Поляков С.А., Абашев Л.М., Костикова Г.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ U(VI), Pu(IV) И Am(III) ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МТОА

**Поляков Станислав Андреевич**, инженер 1 категории кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: ctac1993@yandex.ru;

**Абашев Линар Мансурович**, аспирант 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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Костикова Галина Валерьевна**, к.х.н, старший научный сотрудник сектора экстракции лаборатории новых физико-химических проблем, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*Представлены результаты по экстракционному разделению U(VI), Pu(IV) и Am(III) из карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония (МТОА). Максимальная величина коэффициента разделения U(VI) и Pu(IV) составила 80,8, U(VI) и Am(III) - 57,9, Pu(IV) и Am(III) - 19,2. Показана возможность совместного извлечения U(VI) и Pu(IV) в органическую фазу и очистки их от Am(III).*

**Ключевые слова:** жидкостная экстракция, карбонат метилтриоктиламмония, карбонатные соединения, уран(VI), плутоний(IV), америций(III), отработавшее ядерное топливо, КАРБЭКС-процесс.

## EXTRACTION SEPARATION OF U(VI), Pu(IV) AND Am(III) FROM CARBONATE SOLUTIONS BY CARBONATE OF MTOA

Polyakov S.A., Abashev L.M., Kostikova G.V.\*, Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

\*A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS

*The results of extraction separation of U(VI), Pu(IV) and Am(III) from carbonate solutions of carbonate of methyltrioctylammonium (MTOA). The maximum value of the separation factor of U(VI) and Pu(IV), amounted to 80.8, U(VI) and Am(III) - 57.9, Pu(IV) and Am(III) is 19.2. Shown the possibility of joint extraction of U(VI) and Pu(IV) in the organic phase and purification of the Am(III).*

**Keywords:** liquid extraction, methyltrioctylammonium carbonate, carbonate compositions, uranium(VI), plutonium(IV), americium(III), spent nuclear fuel, CARBEX-process

В РХТУ им. Д.И. Менделеева и ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН совместно проводится разработка нового водно-химического метода переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных средах – КАРБЭКС-процесса [1]. Одной из основных стадии разрабатываемого метода является экстракционный карбонатный аффинаж урана и плутония от продуктов деления (ПД), в частности америция из карбонатных растворов, образующихся на стадии окислительного растворения топливной композиции. В качестве экстрагента урана и плутония в КАРБЭКС-процессе, предусмотрено использование солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) в частности карбоната метилтриоктиламмония (МТОА). Высокая радиационная стойкость, ЧАО позволяет извлекать уран и плутоний из высокорadioактивных растворов, а также многократно использовать экстрагент без очистки и регенерации [2].

На стадии окислительного растворения ОЯТ в КАРБЭКС-процессе образуются растворы содержащие карбонатные соединения U(VI), Pu(IV), Am(III) и PЗЭ(III), а также смешанные пероксидно-

карбонатные соединения U(VI) [3]. При экстракционной переработке таких растворов, уран и плутоний необходимо совместно извлекать в органическую фазу для последующего выделения смешанных уран-плутониевых продуктов пригодных для производства МОКС-топлива. Таким образом происходит исключение выделения чистых соединений плутония, что удовлетворяет современным требованиям по нераспространению ядерных материалов.

Одна из первых попыток изучить экстракцию ряда актиноидных элементов 30%-м растворе Аликват-336 в диэтилбензоле из карбонатных растворов содержалась в отчетах [4]. Показано, что с ростом концентрации  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в исходном растворе с 0,01М до 1,0М, величины коэффициентов распределения Am(III), Ce(III) и Eu(III) снижаются на 3 порядка. Аналогичные данные получены при экстракции Am(III), Pu(IV) и U(VI) 0,1 н раствором карбоната МТОА в бензоле. В работе [5] было показано, что величины коэффициентов распределения U(VI) с ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и NaOH в присутствии

10 масс.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  снижаются на 1-2 порядка. При этом экстракцию урана проводили растворами Аликват-336 в различных разбавителях. В работе [6] было показано, что с увеличением концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ , коэффициенты распределения U(VI) при экстракции карбонатными формами ЧАО снижаются на порядок. Зависимость экстрагируемости значительного числа элементов (в том числе ряда актиноидных) Аликват-336 в бензоле от концентрации карбоната аммония в водных растворах была представлена в работе [7]. В работе [8], было установлено, что величины коэффициентов распределения Pu(VI) снижаются на порядок с увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с 0,1М до 1,7М при экстракции 0,34М карбонатом МТАА в толуоле.

В настоящее время экстракционное поведение урана, плутония и америция в карбонатных системах с карбонатом МТОА при их совместном присутствии практически не изучена. В связи с чем целью работы явилось исследование экстракции U(VI), Pu(IV) и Am(III) из индивидуальных и смешанных карбонатных растворов карбонатом МТОА и изучение возможности экстракционного разделения U(VI), Pu(IV) и Am(III) в таких системах.

Расчет величины коэффициентов распределения Am(III) и Pu(IV) проводили на основании радиометрического определения гамма- и альфа-счета соответственно в водной и органической фазах на гамма-бета-альфа спектрометр-радиометр МКГБ-01. Концентрацию U(VI) определяли спектрофотометрическим методом с Арсеназо-III на КФК-3 ЗОМЗ и титриметрическим методом с фенилантраниловой кислотой. Концентрацию карбонат-ионов определяли потенциометрическим

титрованием с стеклянным электродом на pH/ORP-метре Hanna марки HI2211. Электронные спектры поглощения и их вторые производные регистрировали на УФ-ВИД спектрофотометре Agilent марки Cary-60.

В работе использовали  $\text{Na}_4[^{238}\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  полученный из  $^{238}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по методике, описанной в монографии Черняева [9]. Состав соли был подтвержден методом рентгенофазового анализа (РФА) (карта № 13-0038 JCPDS). В качестве исходных соединений америция и плутония использовали оксиды  $^{241}\text{Am}_2\text{O}_3$  и  $^{239}\text{PuO}_2$ , которые вначале растворяли в  $\text{HNO}_3$ , а затем нейтрализовали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с получением карбонатных растворов.

Методом производной электронной спектроскопии (ПЭС) был подтвержден состав карбонатного соединения U(VI) -  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ .

Методом ПЭС также было установлено, что плутоний в исходном карбонатном растворе находился преимущественно в виде Pu(IV) -  $\text{Na}_8[\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_6]$ . Также в спектре исходного карбонатного раствора плутония были идентифицированы полосы двуядерного комплекса Pu(VI) состава:  $\text{Na}_9[\text{Pu}^{\text{VI}}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6]$ , образование которого связано с протеканием процессов диспропорционирования соединений Pu(IV) [10].

На начальном этапе было исследована экстракция U(VI), Pu(IV) и Am(III) из индивидуальных карбонатных растворов. Экспериментальные данные, отражающие зависимость величин коэффициентов распределения U(VI), Pu(IV) и Am(III) от концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , приведены в табл. 1.

**Таблица 1. Зависимость величин коэффициентов распределения Pu(IV) и Am(III) от концентрации карбоната натрия при экстракции, из их индивидуальных растворов, карбонатом МТОА.**

$C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ , М	0,05	0,10	0,20	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
$D_{\text{U(VI)}}$	96	87	60	19	15	12	10	5,1	3,4
$D_{\text{Pu(IV)}}$	-	-	4373	309	91	33	15	8	4,5
$D_{\text{Am(III)}}$	333	153	38,3	4,64	-	0,83	-	0,36	-

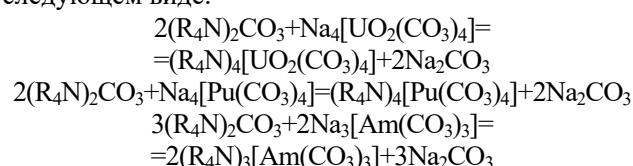
Условия: содержание U(VI), Pu(IV) и Am(III) в растворе: 0,1М,  $2 \cdot 10^{-4}$ М и  $2 \cdot 10^{-8}$ М, соответственно. Экстрагент: 0,25М раствор карбоната МТОА в толуоле. Условия экстракции: O:B=1:1,  $\tau_{\text{к}}=3$  мин.,  $t=25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

При увеличении концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с 0,2М до 0,5М происходит снижение величины  $D_{\text{Pu(IV)}}$  на 2 порядка, а при увеличении до 0,9М происходит снижение на 3 порядка. Схожие результаты описаны в работе [8]. Аналогичное поведение наблюдается и для Am(III), табл. 1. С ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с 0,05М до 0,8М, величина  $D_{\text{Am(III)}}$  снижается с 333 до 0,36, что также полностью согласуется с данными, представленными в литературе [11] для подобных индивидуальных экстракционных систем.

На основании представленных выше данных и литературных данных [8,11], видно, что с ростом концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  в исходном растворе при экстракции Pu(IV) и Am(III) солями ЧАО, коэффициенты распределения металла снижаются. Причиной этого служит конкурентная экстракция  $\text{CO}_3^{2-}$  с анионными карбонатными комплексами

U(VI), Pu(IV) и Am(III), доля которой возрастает с ростом концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворе.

При анализе логарифмических зависимостей  $\lg D_{\text{Me}} = f[\lg C((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)]$  и  $\lg D_{\text{Me}} = f[\lg C((\text{Na})_2\text{CO}_3)]$ , было установлено, что в органическую фазу U(VI), Pu(IV) и Am(III) переходят в виде соединений состава:  $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pu}(\text{CO}_3)_3]$  и  $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Am}(\text{CO}_3)_3]$  соответственно. Уравнения экстракции U(VI), Pu(IV) и Am(III) из карбонатного раствора карбонатом МТОА могут быть записаны в следующем виде:



При изучении экстракции U(VI), Pu(IV) и Am(III) при их совместном присутствии, было

установлено, что величины коэффициентов распределения указанных выше металлов как и в случае экстракции из индивидуальных растворов уменьшаются с ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исходном растворе. Показано, что в случае экстракции Am(III) в области концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  от 0,4М до 0,7М происходит снижение величины  $D_{\text{Am(III)}}$  на 2 порядка, для Pu(IV) на 3 порядка, а для U(VI) менее чем на 1 порядок. Однако в области концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  от 0,8М до 1,5М величины  $D_{\text{Pu(IV)}}$  возрастают практически на 1 порядок, в то же время  $D_{\text{Am(III)}}$  и  $D_{\text{U(VI)}}$  продолжают снижаться.

Появление минимума на зависимости  $D_{\text{Pu(IV)}}=f(C(\text{Na}_2\text{CO}_3))$  может быть объяснено изменением состава экстрагируемых комплексов Pu(IV). С одной стороны, с ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе может происходить образование более высокозарядных карбонатных комплексов Pu(IV), которые лучше экстрагируются карбонатом МТОА. С другой стороны, повышение  $D_{\text{Pu(IV)}}$  может происходить за счет образования смешанных уран-плутониевых карбонатных соединений, которые распределяются в органическую фазу.

Таблица 2. Величины коэффициентов распределения Am(III), Pu(IV) и U(VI) при экстракции из смешанных растворов от концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

$C(\text{Na}_2\text{CO}_3), \text{M}$	$D_{\text{U(VI)}}$	$D_{\text{Pu(IV)}}$	$D_{\text{Am(III)}}$	$\beta_{\text{U(VI)/Pu(IV)}}$	$\beta_{\text{Pu(IV)/Am(III)}}$	$\beta_{\text{U(VI)/Am(III)}}$
0,4	46,5	500	26,6	0,09	18,8	1,75
0,5	25,3	112	5,84	0,22	19,2	4,33
0,6	18,8	21,8	2,15	0,86	10,1	8,75
0,7	18,3	0,23	0,56	80,7	0,41	32,6
0,8	18,2	0,25	0,35	73,6	0,71	52,4
0,9	18,1	0,64	0,31	28,4	2,06	57,9
1,25	4,5	1,10	0,35	4,1	3,14	12,7
1,5	3,5	1,82	0,19	1,9	9,6	18,2

Условия: содержание U(VI), Pu(IV) и Am(III) в растворе: 0,1М,  $2 \cdot 10^{-4}$ М и  $2 \cdot 10^{-8}$ М, соответственно. Экстрагент: 0,25М раствор карбоната МТОА в толуоле. Условия экстракции: O:B=1:1,  $\tau_{\text{к}}=3$  мин.,  $t=25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Таким образом увеличение концентрации карбоната натрия в исходном растворе приводит к подавлению экстракции U(VI), Pu(IV) и Am(III) карбонатом МТОА. Особенно сильно это выражено для Am(III).

Установлено, что в области высоких концентрации карбоната натрия в исходном растворе (выше 1,0М) возможно совместное извлечение U(VI) и Pu(IV) в органическую фазу, по-видимому за счет образования смешанных уран-плутониевых карбонатных соединений, при этом происходит очистка от Am(III). В области концентрации карбоната натрия 0,7-0,8М в исходном растворе, происходит очистка U(VI) как от Am(III) так и от Pu(IV). При концентрации карбоната натрия в исходном растворе ниже 0,6М величины происходит совместная экстракция U(VI) и Pu(IV), в то же время происходит ухудшение их очистки от Am(III). Максимально достигаемая величина коэффициента разделения U(VI) и Pu(IV) составила 84,5, U(VI) и Am(III) – 57,9, Pu(IV) и Am(III) – 19,2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Соглашение № 14-23-00188.

#### Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // ДАН. 2008 г. Т. 423. №1. С. 69-71.
2. Вильсон А.С. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). // Доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 219.

3. Хан Вин Со. Экстракционное разделение U(VI), Mo(VI) и Cs из карбонатных растворов карбонатом метилтриалкиламмония: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 05.17.02; Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, Москва, 2010. С.16.

4. Отчет ORNL-3496 Brown K.B. Chemical technology division chemical development section C progress report on separations process research for january- june, 1963.

5. Shehata F.A., Ahmed A.S., El Nodi Y.A., Aly H.F.. Extraction of Uranium from Alkaline Medium by Aliquat-336 in Different Diluents. Second Arab Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Cairo 5 - 9 Nov. 1994. P.457-464.

6. Отчет ORNL-3106 Seeley F. G., Hurst F. J., and Crouse D. J. Solvent extraction of uranium from carbonate solutions 1961.

7. Saito A., Ueno K., Extraction of several elements with trioctylmonomethylammonium chloride // Anal. Chim. Acta, (1971). 56, 3, 427-434.

8. Назаров Е.О., Бояринцев А.В., Сафиулина А.М., Степанов С.И., Чекмарёв А.М. Экстракция Pu(VI) из карбонатных растворов карбонатом метилтриалкиламмония // Успехи в химии и химической технологии. № 8 (113) / том 24 / 2010. С.62-67.

9. И.И.Черняев, Комплексные соединения урана, М.: Наука, 1964.

10. Милloкова М.С., Гусев Н.И., Сентюрин И.Г., Склярeнко И.С. Аналитическая химия плутония. - М.: Наука., 1965. - 458 с.

11. Н.А. Алексеева, Л.С. Буляпица, М.П. Ковальская. Об экстракции некоторых актиноидных элементов карбонатом метилтриоктиламмония (МТОА) // Радиохимия, 1974. 16, 5, С. 575-580.

УДК 544.421.087.7

Поляков С.А., Вольф А.С., Костикова Г.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М.

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ $\text{PuO}_2$ В КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ

**Поляков Станислав Андреевич**, инженер 1 категории кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: ctac1993@yandex.ru;

**Вольф Алексей Сергеевич**, инженер 1 категории 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;

**Чекмарев Александр Михайлович**, д.х.н., чл.-корр. РАН, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

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

**Костикова Галина Валерьевна**, к.х.н, старший научный сотрудник сектора экстракции лаборатории новых физико-химических проблем, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*Представлены результаты по растворению диоксида плутония в карбонатных растворах в присутствии пероксида водорода и персульфата аммония. Показано, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  не является окислителем  $\text{Pu(IV)}$  в карбонатных средах, но принимает участие в образовании нерастворимых пероксидных и пероксидно-карбонатных соединений. В присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  растворимость  $\text{PuO}_2$  в карбонатном растворе возрастает благодаря окислению  $\text{Pu(IV)}$  до  $\text{Pu(VI)}$ . Максимальная величина степени перевода плутония в карбонатный раствор в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  составила 44 масс. %.*

**Ключевые слова:** диоксид плутония, пероксид водорода, персульфат аммония, отработавшее ядерное топливо, КАРБЭКС-процесс.

## OXIDATIVE DISSOLUTION OF $\text{PuO}_2$ IN CARBONATE SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF AMMONIUM PERSULFATE

Polyakov S.A., Wolf A.S., Kostikova G.V.\*, Boyarintsev A.V., Stepanov S.I., Chekmarev A. M.

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

\*A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS

*The results of the dissolution of plutonium dioxide in carbonate solutions in the presence of hydrogen peroxide and ammonium persulfate is presented. It is shown that  $\text{H}_2\text{O}_2$  is not oxidizing agent of  $\text{Pu(IV)}$  in carbonate media, but takes part in the formation of insoluble peroxide and peroxide-carbonate compounds. In the presence of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  solubility of plutonium dioxide in carbonate solution increases due to the oxidation of  $\text{Pu(IV)}$  to  $\text{Pu(VI)}$ . The maximum degree of conversion of the plutonium in carbonate solution in the presence of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  was 44 mass. %.*

**Keywords:** plutonium dioxide, hydrogen peroxide, ammonium persulfate, spent nuclear fuel, CARBEX-process

Сформулированная в РХТУ им. Д.И. Менделеева концепция карбонатного метода переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), КАРБЭКС-процесс [1], включает стадию окислительного растворения ОЯТ в растворах карбонатов щелочных металлов или аммония в присутствии пероксида водорода. При этом в карбонатный раствор переходят U, Pu, Mo, Cs, частично Eu, Y, Ce и другие РЗЭ в виде карбонатных и пероксидно-карбонатных соединений [2].

Химия растворения оксидов урана и РЗЭ в карбонатных растворах в присутствии пероксида водорода была изучена в предыдущих работах по данной тематике [3]. Химия растворения диоксида плутония в карбонатных растворах ранее не изучалась и данных по поведению плутония в карбонатно-пероксидных растворах в научной литературе нами не обнаружено. В связи с чем

целью работы явилось исследование возможности перевода диоксида плутония в карбонатный раствор в присутствии пероксида водорода и персульфата аммония, в том числе через стадию предварительной выдержки в растворе пероксида водорода.

Расчет величины степени перевода плутония в водные карбонатные растворы проводили на основании радиометрического определения альфа-счета на гамма-бета-альфа спектрометр-радиометр МКГБ-01. На рис.1 представлена энергетическая калибровочная зависимость на основании которой проводили расчет концентрации плутония в образцах. Уравнение аппроксимации:  $C_{\text{Pu}} = (I + 0,3974) / 73252$ ,  $R = 0,998$ , рассчитанное по методу наименьших квадратов на основании линейной зависимости, представленной на рис. 1, где I - величина интеграла  $\alpha$ -счета.

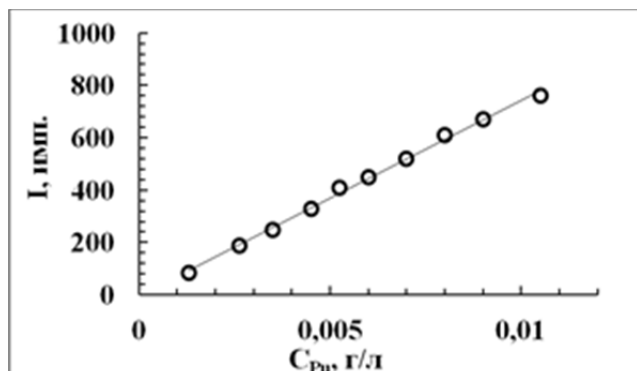


Рис.1. Зависимость величины интеграла  $\alpha$ -счета от концентрации Pu для определения концентрации металла в исследуемых образцах

Концентрацию карбонат-ионов определяли потенциометрическим титрованием с стеклянным электродом на pH/ORP-метре Hanna марки HI2211. Концентрацию пероксид-ионов определяли титриметрическим методом с раствором перманганата калия. В работе использовали  $^{239}\text{PuO}_2$ , полученный прокаливанием гидроксида Pu(IV) при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течении 2 часов.

Известно, что  $\text{PuO}_2$  является очень устойчивым соединением благодаря прочной кристаллической решетке. Он трудно растворим в неорганических кислотах. Для его растворения, используют растворители, расположенные в порядке уменьшения эффективности: 85-100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $200^\circ\text{C}$ , 10 М  $\text{HNO}_3$  - 0,05 М  $\text{HF}$  и 5 М  $\text{HI}$ . Так же используют смесь  $\text{HNO}_3$ - $\text{HF}$ , однако высокотемпературный оксид растворяется очень медленно в этой смеси [4].

Одним из вариантов перевода  $\text{PuO}_2$  в карбонатные растворы может быть предварительная стадия конверсии  $\text{PuO}_2$  в пероксидное соединение плутония, которое по аналогии с пероксидом уранила может быть растворимо в карбонатном растворе с образованием смешанного пероксидно-карбонатного соединения. В процессе твердофазной конверсии происходит разрушение и перестройка прочной кристаллической решетки диоксида. В более ранних работах по данной тематике, на примере  $\text{CeO}_2$ , который использовался в качестве имитатора  $\text{PuO}_2$ , был исследован процесс гетерофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  в водных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  и было показано, что образующиеся пероксидное соединение Ce(IV), растворимо в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При этом были получены карбонатные растворы с концентрацией Ce(IV) равной 10-15 г/л. [5].

Избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$  в карбонатных растворах полностью разлагается за 15 мин., что было показано в работе [2]. В тоже время при изучении кинетики разложения водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , было установлено, что даже в по истечению 70 часов, степень разложения в водном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  не превышает 2,4 масс.%. В присутствии  $\text{PuO}_2$ , скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  существенно увеличивается и уже за 7 часов составляет 30 масс.% (табл. 1).

При этом извлечение плутония в раствор не превышает 6 масс.%. С ростом времени контакта, степень извлечения плутония в раствор снижается до менее 1 масс.%, таблица 2.

Таблица 1. Кинетика разложения водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{PuO}_2$ .

$\tau_{\text{K}}$ , ч	0,00	0,17	1,5	3,5	5,5	7,5
Степень разложения $\text{H}_2\text{O}_2$ , масс.%	0,0	3,6	4,8	13,1	22,6	30,9

Условия:  $T:Ж=1:320$ ,  $C(\text{H}_2\text{O}_2)=20\text{M}$ ,  $t=25\pm 1^\circ\text{C}$ .

Таблица 2. Содержание плутония в водной фазе при выдержке  $\text{PuO}_2$  в водном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$\tau_{\text{K}}$ , ч	0,00	0,17	1,5	3,5	23	73	168
$C_{\text{Pu(IV)}}$ , г/л	0,00	0,19	0,12	0,11	0,03	0,01	0,03
$\alpha\text{PuO}_2$ , масс.%	0,00	5,94	3,75	3,31	0,83	0,45	0,89

Условия:  $T:Ж=1:320$ ,  $C(\text{H}_2\text{O}_2)=20\text{M}$ ,  $t=25\pm 1^\circ\text{C}$ .

Известно, что плутоний имеет несколько растворимых пероксидных комплексов: низший, коричневатый комплекс образуется при малых концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  и содержит 2 атома плутония на одну пероксидную группу, с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  появляется красное окрашивание, обусловленное образованием комплекса с двумя пероксидными группами. При высоких концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  может осаждать пероксид плутония [6]. Такое представление может объяснять наличие максимума концентрации плутония на кинетических кривых конверсии. Следует отметить, что цвет и структура твердой фазы отличались от первоначальных. После контакта с  $\text{H}_2\text{O}_2$  исходная твердая фаза зелено-коричневого цвета приобретает серый оттенок и становится более мелкодисперсной.

В работе [7], было показано, что выдерживание ОЯТ в водном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  в течении 1-2 суток и

последующее растворение в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  позволяло полностью переводить в раствор уран и плутоний, а также практически все ПД, за исключением металлических фаз молибдена и технеция.

При конверсии  $\text{PuO}_2$  в растворе содержащем 6,7М  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3+6,7\text{M H}_2\text{O}_2$ , степень извлечения Pu(IV) в раствор за 60 мин. перемешивания составила 25 масс.%, при дальнейшем увеличении времени перемешивания, величина степени извлечения Pu(IV) снижается. Снижение концентрации плутония в растворе по-видимому связано с образованием малорастворимых пероксидных и пероксидно-карбонатных соединений Pu(IV). Известно, что в подобных системах могут образоваться малорастворимые пероксо-карбонатные соединения плутония типа  $\text{Na}_3\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , как было показано в работе [8]. В процессе наблюдали изменение

структуры и цвета твердой фазы как и в предыдущем эксперименте.

Образующиеся на стадиях конверсии твердые продукты, представляющие собой пероксидные и пероксидно-карбонатные соединения плутония обладают низкой растворимостью в 0,5М водном растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Кинетические кривые растворения таких продуктов, проходят через максимум при 2-х

часах перемешивания. После 2-х часового перемешивания концентрация плутония в карбонатном растворе снижалась. Растворимость плутония не превышала 1,5 масс. %, в случае продукта конверсии  $\text{PuO}_2$  в 20М  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 13 масс. % в случае продукта конверсии  $\text{PuO}_2$  в растворе 6,7М  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 6,7\text{M H}_2\text{O}_2$ , таблица 3.

Таблица 3. Растворение твердых продуктов конверсии  $\text{PuO}_2$  в 0,5М растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

$\tau_k$ , ч	0	0,08	1	2	3	4	5
Конверсия в растворе 20М $\text{H}_2\text{O}_2$							
$\alpha\text{PuO}_2$ , масс. %	0,00	0,65	1,1	1,43	0,27	0,24	0,2
Конверсия в растворе 6,7М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 6,7М $\text{H}_2\text{O}_2$							
$\alpha\text{PuO}_2$ , масс. %	0,0	9,5	11,4	12,9	3,1	3,3	3,1

Условия:  $T:Ж=1:250$ ,  $t=25\pm 1^\circ\text{C}$ .

Еще одним вариантом повышения растворимости оксида  $\text{Pu(IV)}$  является его окисление до  $\text{Pu(VI)}$ , персульфат-ионом, известно, что растворимость шестивалентных соединений плутония выше, чем соединений четырех валентного плутония [6].

В присутствии 0,5М персульфата аммония, растворимость  $\text{PuO}_2$  повышается, при этом максимально достигаемая величина степени извлечения плутония за 60 минут составила 44 масс. %. Было установлено, что образующийся твердый остаток не растворим в 1,0М растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Повышение растворимости  $\text{PuO}_2$  в присутствии персульфат-иона действительно связано с окислением части  $\text{Pu(IV)}$  до  $\text{Pu(VI)}$ , карбонатные соединения которого более растворимы в данных условиях. При растворении твердых продуктов гетерофазной конверсии в 0,5М растворе персульфата аммония при  $T:Ж=1:250$  и  $t=25\pm 1^\circ\text{C}$  показали их низкую растворимость, степень извлечения плутония не превысила 4,5 масс. %.

Поведение персульфата аммония в данных системах требует дальнейшего, более подробного изучения.

Таким образом полученные данные позволяют говорить о низкой растворимости  $\text{PuO}_2$  в карбонатных и пероксидных системах, в связи с образованием нерастворимого пероксида  $\text{Pu(IV)}$ , в случае пероксидной системы и смешанного карбонатно-пероксидного соединения  $\text{Pu(IV)}$  при добавлении в пероксидную систему карбон-ионов. Такие данные согласуются с приведенными в литературе [6,8] при этом состав пероксида плутония может быть выражен формулой:  $\text{PuO}_{3+x} \cdot 2\text{-}3\text{H}_2\text{O}$ , а состав смешанного карбонатно-пероксидного соединения:  $\text{Na}_3\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Пероксид водорода в исследуемых системах не проявляет окислительных свойств, но принимает участие в процессах комплексообразования.

В присутствии персульфата аммония растворимость  $\text{PuO}_2$  существенно возрастает, что связано с окислением части  $\text{Pu(IV)}$  до  $\text{Pu(VI)}$ . При

этом образующиеся пероксидные и пероксидно-карбонатные соединения  $\text{Pu(VI)}$  по-видимому более растворимы в карбонатных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Соглашение № 14-23-00188.

#### Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // ДАН. 2008 г. Т. 423. №1. С. 69-71.
2. Бояринцев А.В. «Окислительное растворение  $\text{U}_3\text{O}_8$  в карбонатных растворах при переработке ОЯТ в КАРБЭКС-процессе: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук (05.17.02)»; РХТУ им. Д.И.Менделеева. Москва, 2009 г. - 20 С.
3. Степанов С.И., Бояринцев А.В., Чекмарев А.М. Физико-химические основы растворения отработавшего ядерного топлива в карбонатных растворах // ДАН. – 2009. – Т. 427, №. 6. – С. 793-797.
4. Плутоний / Справочник под ред. О.Вика, том 1, М.: Атомиздат, 1971. - С.23.
5. Чурбанов С.Н., Вольф А.С., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Химия растворения оксида церия(IV) в карбонатно-пероксидных средах // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. Том XXX. № 6. С. 14-16.
6. Милюкова М.С., Гусев Н.И., Сентюрин И.Г., Складенко И.С. Аналитическая химия плутония. - М.: Наука., 1965. - 458 с.
7. Chuck Z. Soderquist, Amanda M. Johnsen, Bruce K. McNamara, Brady D. Hanson, Jeffrey W. Chenault, Katharine J. Carson, and Shane M. Peper. Dissolution of Irradiated Commercial  $\text{UO}_2$  Fuels in Ammonium Carbonate and Hydrogen Peroxide // Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50 (4), pp 1813–1818.
8. Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R., Runde W.H.. Redox Chemistry of Actinides in Peroxide-Carbonate Media: Applications to Developing a Novel Process for Spent Nuclear Fuel Reprocessing / Los Alamos National Lab. AIChE Annual Meeting, 2007, 11-06-07.



УДК 669.849

Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Веселова О.А., Трошкина И.Д.

## СОРБЦИЯ РЕНИЯ 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 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Веселова Ольга Александровна, инженер 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](mailto:tid@rctu.ru).

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

*В статических условиях изучена сорбция рения из сернокисло-хлоридных растворов активированными углями ВСК, ДАС и ПФТ (Россия). Определены значения сорбционной емкости по рению и рассчитаны коэффициенты его распределения. Изотермы сорбции рения активированными углями ДАС и ПФТ имеют линейный характер и описываются уравнением Генри с константами 2600 и 2180 мл/г, соответственно.*

**Ключевые слова:** рений, адсорбция, активированный уголь, изотерма, сорбционная емкость, коэффициент распределения, константа Генри.

## RHENIUM SORPTION FROM SULFURIC-CHLORIDE SOLUTIONS BY ACTIVATED CARBONS OF DIFFERENT ORIGIN

Wai Moe Aung, Marchenko M.V., Veselova O.A., Troshkina I.D.

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

*Under static conditions, sorption of rhenium from sulfate-chloride solutions by activated carbons WSK, DAS, and PFT (Russia) was studied. Sorption isotherms of rhenium by the best activated carbons DAS and PFT have a linear character. They are described by the Henry equation with the constants 2600 and 2180 ml/g, respectively.*

**Keywords:** rhenium, adsorption, activated carbon, isotherm, sorption capacity, distribution coefficient, Henry constant.

Незаменимым компонентом жаропрочных суперсплавов, используемых для создания двигателей в развивающейся наукоемкой авиакосмической отрасли, является рений [1]. Запасы этого элемента, как в мире, так и в России ограничены.

В связи с этим приобретает актуальность вовлечение в сырьевую базу нетрадиционных источников, в том числе полиметалльных руд [2].

В процессах гидрометаллургической переработки ренийсодержащего сырья основное место занимает сорбция [3].

Использование в сорбционных процессах извлечения рения, присутствующего в растворах в виде перренат-аниона [1, 3], как традиционных анионитов, так и комплексообразующих ионитов, отличает длительное время установления равновесия – от 4–6 ч.

При использовании волокнистых материалов можно повысить скорость процесса, однако, их объемная емкость значительно ниже, что может привести к значительному увеличению объема используемых сорбционных аппаратов.

Альтернативными сорбционными материалами, имеющими лучшие по сравнению с гранулированными синтетическими органическими

смолами кинетические характеристики, могут быть активированные угли [4, 5].

Цель работы – исследование сорбционных характеристик по рению российских активированных углей последнего поколения при его извлечении из сернокисло-хлоридных растворов.

Активированные угли, используемые в работе, изготовлены в ОАО «ЭНПО «Неорганика» (Россия) из различного сырья: кокосового ореха, каменного угля – антрацита, отходов реактопластов (табл. 1).

Уголь ПФТ отличают высокая прочность, низкая зольность и развитый объем тонких (0,44–0,46 нм) микропор, ответственных за емкостные характеристики [6]. Тонкопористая структура характерна и для углей, полученных из кокосового ореха.

Для определения содержания рения в активированных углях проводили эксперименты по сорбции его в статических условиях из сернокисло-хлоридных растворов ( $[\text{SO}_4^{2-}]$ , 10 г/л;  $[\text{Cl}^-]$ , 1 г/л) с концентрацией по рению 20 мг/л и кислотностью, соответствующей pH 2.

Состав растворов моделировал состав продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльного сырья [2]. Соотношение фаз уголь: раствор при сорбции составляло 1:500 (г : мл).

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 <sup>3</sup>	387	290	872
Прочность, % (ГОСТ 16188-70)	87,6	84,5	83,3
Содержание золы, %	3,3	12,1	7,1
Объем пор, см <sup>3</sup> /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

После контакта фаз осуществляли их разделение и анализировали водную фазу на рений с помощью фотометрического метода, основанного на образовании окрашенного комплекса перренат-иона с роданид-ионом в сильноокислой среде [7]. По разнице концентраций рения в исходном и конечном растворе с учетом соотношения фаз рассчитывали содержание (сорбционную емкость) рения в угле.

Коэффициент распределения рения в активированном угле  $K_d$ , мл/г рассчитывали как отношение равновесной сорбционной емкости угля по рению (мг/г) к равновесной концентрации рения в растворе (мг/л).

Данные по сорбции рения из растворов активированными углями (табл. 2) позволяют выбрать адсорбенты – ДАС и ПФТ, которые обладают лучшими емкостными характеристиками. Коэффициент распределения рения в них превышает 3000 мл/г.

Таблица 2. Сорбция рения активированными углями ВСК, ПФТ и ДАС

Уголь	Сорбционная емкость по рению, мг/г	Коэффициент распределения рения, $K_d$ , мл/г	Степень сорбции, %
ВСК	6,8	1060	67,9
ДАС	8,9	3900	88,6
ПФТ	8,6	3000	85,7

Методом переменных объемов раствора были получены изотермы сорбции рения этими активированными углями (рисунки 1, 2).

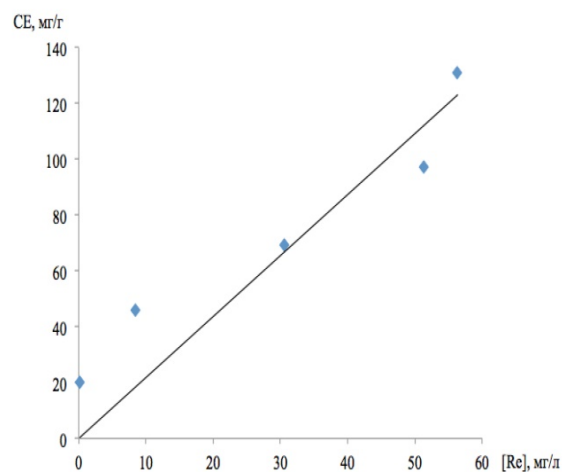


Рисунок 1. Изотерма сорбции рения из сернокислородных растворов (рН 2) активированным углем ПФТ

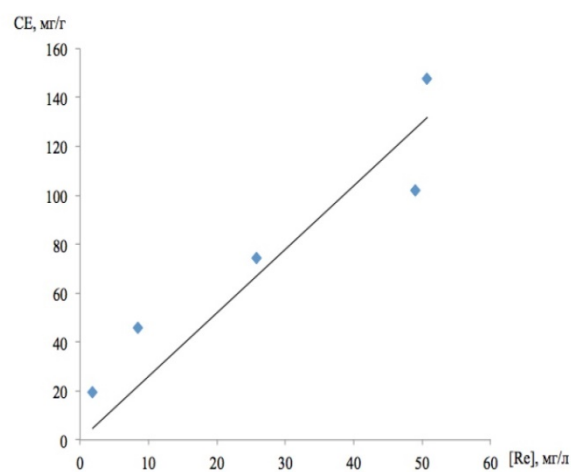


Рисунок 2. Изотерма сорбции рения из сернокислородных растворов (рН 2) активированным углем ДАС

Изотерма описывает равновесие в системе сорбируемый элемент–адсорбент и является одной из основных характеристик сорбционного материала, позволяющей рассчитать максимально возможную емкость адсорбента при извлечении металла из различных по концентрации растворов, а также количество ступеней сорбции, необходимых для расчета колонного оборудования [8].

Полученные изотермы имеют линейный характер и могут быть описаны уравнением Генри. Рассчитанные константы Генри составили 2180 и 2600 мл/г для угля ПФТ и ДАС соответственно.

Эти значения свидетельствуют о высокой адсорбционной способности по рению исследуемых углей. Такую емкость по рению для активированного угля ПФТ можно объяснить тем, что он обладает наибольшим суммарным объемом пор – 1,28 см<sup>3</sup>/г (табл. 1) среди исследованных адсорбентов. Что касается активированного угля ДАС, то повышенное сродство рения к нему, видимо, связано с наличием на поверхности и в объеме этого угля природных соединений, способных к ионному обмену, а также возможной спецификой структуры, совместимой со структурой большого по размерам перренат-иона.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения активированных углей ДАС и ПФТ в гидromеталлургических процессах при переработке ренийсодержащего полиметалльного сырья.

*Авторы выражают благодарность д.т.н., профессору Мухину Виктору Михайловичу за предоставленные образцы активированных углей.*

### Список литературы

1. Трошкина И.Д. Рений // Большая Российская энциклопедия. – М.: Большая Рос. энцикл., 2015. Т.28. – С. 389-390.
2. 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.
3. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. –М.: ООО «Галлея-Принт», 2015.– 329 с.
4. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. Под общ. ред. Тарасова А.В.–М.: Metallургия, 2000. –С. 103-144.
5. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог/Под общ. ред. Мухина В.М.– М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – С.18-128.
6. 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.
7. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. –М.: Химия, 1974. – 318 с.
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. –М.: Химия, 1984. – 512 с.

УДК 66.081: 546.633

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

**ДИНАМИКА ДЕСОРБЦИИ СКАНДИЯ ИЗ ИМПРЕГНАТА, СОДЕРЖАЩЕГО ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ****Пьяе Пьо Аунг**, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;**Вацура Федор Ярославович**, студент 5 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](mailto:tid@rctu.ru);

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Получен импрегнат, содержащий ди-2-этилгексилфосфорную кислоту в сверхсшитом полистироле (MN-202). При разных скоростях (0,64 и 1,0 мл/мин) изучены динамические характеристики десорбции скандия из этого импрегната раствором гидроксида (0,5 моль/л) и карбоната (1,0 моль/л) натрия.***Ключевые слова:** десорбция, скандий, импрегнат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота, сверхсшитый полистирол, выходные кривые.**DYNAMICS OF SCANDIUM DESORPTION FROM THE IMPREGNATE CONTAINING DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHORIC ACID**

Pyaе Phyo Aung, Vatsura F.Y., 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. Dynamic characteristics of scandium desorption from this impregnate by the solution of sodium hydroxide (0.5 mol/l) and sodium carbonate (1.0 mol/l) were studied at different rate (0.64 and 1.0 ml/min).***Key words:** desorption, scandium, impregnate, hypercrosslinked polystyrene, di-2-ethylhexyl phosphoric acid, output curves.

Скандий, один из самых рассеянных элементов периодической системы, широко используемый для получения сплавов, концентрируется без образования собственных руд в месторождениях урана, титана, железа, алюминия, редкоземельных элементов, а также фосфорного сырья. Содержание скандия в них, 100–500 г/т, значительно превышает его кларк в земной коре. Этот легкий металл получают при комплексной переработке некоторых видов природного и техногенного сырья [1].

Учитывая относительно низкие концентрации скандия в промышленных растворах, для его извлечения часто используют сорбционный метод с применением материалов различного типа.

Среди сорбентов высокими кинетическими характеристиками обладают материалы с подвижной фазой экстрагентов, которые сочетают свойства экстрагентов и сорбентов – импрегнаты и твэкссы [2]. Последние отличаются способом получения.

Для изготовления импрегнатов используют метод пропитывания твердого носителя экстрагентом, который может быть использован в различных вариантах.

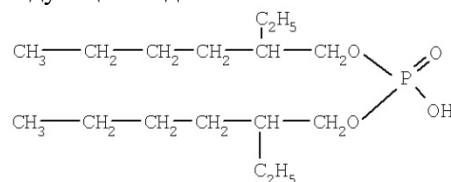
Цель работы – изучение десорбционных характеристик по скандию импрегната, содержащего фосфорорганический экстрагент – ди-2-этилгексилфосфорную кислоту в матрице сверхсшитого полистирольного носителя.

Образцы импрегната с условным названием И-Д2ЭГФК получены в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН.

Для их изготовления навеску сверхсшитого полистирола (MN-202) пропитывали экстрагентом, растворенном в подходящем 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].

Используемая для импрегнирования ди-2-этилгексилфосфорная кислота имеет следующие характеристики: молекулярная масса – 322,43, эмпирическая формула –  $C_{16}H_{35}PO_4$ , плотность при 20 °С – 0,95–0,99 г/см<sup>3</sup> (ТУ 2435-028-82006400-2008).

Структурная формула действующего вещества имеет следующий вид:

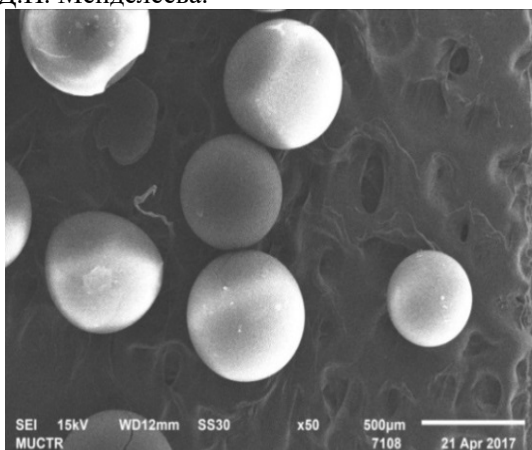


Основные физико-химические характеристики исследуемого импрегната И-Д2ЭГФК приведены в таблице 1.

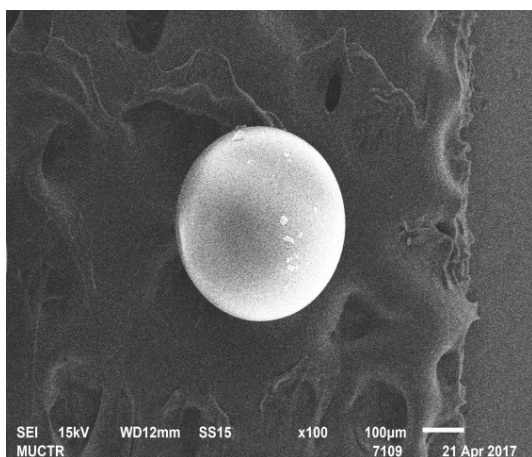
**Таблица 1. Физико-химические характеристики импрегнатов на основе сверхсшитого полистирола**

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

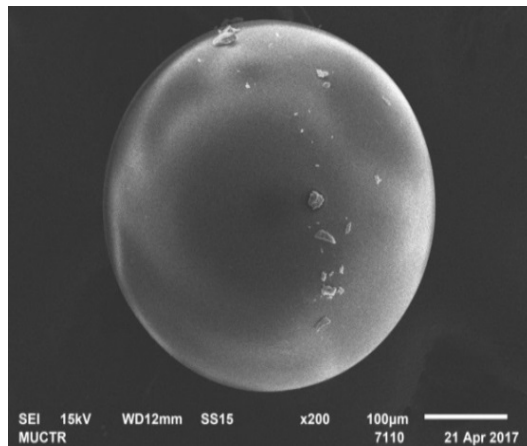
На рисунках 1–3 представлены микрофотографии поверхности импрегната И-Д2ЭГФК, сделанные при различном увеличении с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.



**Рисунок 1. Микрофотография импрегната И-Д2ЭГФК на основе сверхсшитого полистирола (увеличение 50 мк)**



**Рисунок 2. Микрофотография импрегната И-Д2ЭГФК на основе сверхсшитого полистирола (увеличение 100 мк)**

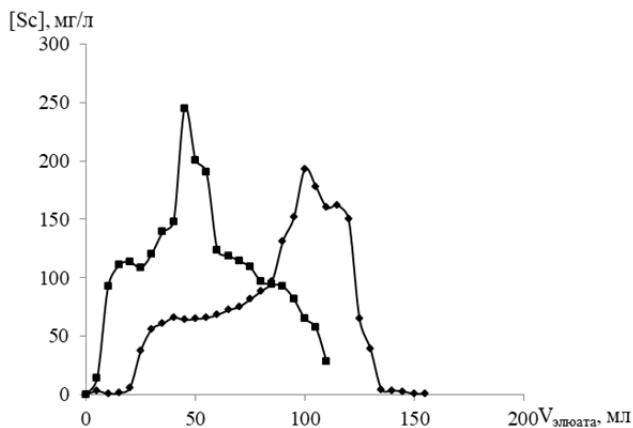


**Рисунок 3. Микрофотография импрегната И-Д2ЭГФК на основе сверхсшитого полистирола (увеличение 200 мк)**

Десорбцию скандия из импрегната И-Д2ЭГФК проводили в динамических условиях при разных скоростях пропускания элюирующего раствора, содержащего 0,5 моль/л гидроксида и 1,0 моль/л карбоната натрия, в колонке диаметром 8,0 мм и высотой слоя импрегната 64 мм. Отбор проб раствора производили с использованием универсального коллектора фракций Eldex R (U-200) (США).

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

Выходные кривые десорбции скандия с импрегната И-Д2ЭГФК представлены на рисунке 4.



**Рисунок 4. Выходные кривые десорбции скандия с импрегната И-Д2ЭГФК раствором, содержащим 0,5 моль/л гидроксида и 1,0 моль/л карбоната натрия при скорости пропускания раствора:**  
 ◆ – 0,64 мл/мин, ■ – 1 мл/мин

Динамические характеристики десорбции скандия, полученные по данным выходных кривых (рисунок 4), представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики десорбции скандия с импрегната И-Д2ЭГФК раствором, содержащим 0,5 моль/л гидроксида и 1,0 моль/л карбоната натрия при различных скоростях пропускания раствора

Скорость пропускания раствора, мл/мин	ПДОЕ по скандию, мг/г	Максимальная концентрация скандия в элюате, г/л	Средняя концентрация скандия в элюате, г/л	К*
0,64	14,3	0,20	0,17	10
1,0	10,3	0,25	0,14	12,5

\*К – степень концентрирования рассчитывали как отношение максимальной концентрации скандия в элюате к его концентрации в исходном растворе (20 мг/л)

Как видно из таблицы 2, максимальная концентрация скандия в элюате имеет более высокое значение при большей скорости пропускания раствора. Степень концентрирования скандия при этой скорости составляет 12,5.

Таким образом, полученные в работе динамические характеристики десорбции свидетельствуют о возможности использования импрегната И-Д2ЭГФК для сорбционного извлечения скандия из разбавленных растворов.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории стереохимии сорбционных процессов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН зав. лабораторией 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 Пьо Аунг, Трошкина И.Д., Веселова О.А., Давидович Ю.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 45-53.
4. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. – М.: Металлургия, 1988. – 240 с.

УДК 621.039.59:546.77:546.96

Скорик Д.В., Важенков М.В.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНАТНОЙ ВОЛОКСИДАЦИИ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА ПРИМЕРЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА И РУТЕНИЯ**

**Скорик Денис Викторович**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий;  
**Важенков Михаил Васильевич**, заведующий лабораторией кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе. e-mail: [LABTREN@GMAIL.COM](mailto:LABTREN@GMAIL.COM)

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

*Исследовано окисление порошков металлического молибдена и его смеси с рутением кислородом воздуха и их взаимодействие с карбонатом натрия при спекании. Показана возможность перевода рутения в твердую соль, минуя газообразное состояние, и проведения процесса без образования молибдата циркония.*

**Ключевые слова:** карбонатная волоксидация, оксиды молибдена, оксиды рутения, оксид циркония

**MODELING OF THE OF CARBONATE VOLOXIDATION PROCESSING OF THE FISSION PRODUCTS ON THE EXAMPLE OF METALLIC MOLYBDENUM AND RUTHENIUM**

Skorik D.V., Vazhenkov M.V.

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

*The oxidation of powders of metallic molybdenum and its mixture with ruthenium with air oxygen and their interaction with sodium carbonate during sintering is studied. It is shown that ruthenium can be converted to a solid salt, bypassing the gaseous state, and the process is carried out without the formation of zirconium molybdate.*

**Key words:** carbonate hydroxide, molybdenum oxides, ruthenium oxides, zirconium oxide

В технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) такие продукты деления (ПД), как молибден, технеций, рутений, родий и палладий принято относить к так называемым «белым включениям». Рутений образует летучий оксид  $\text{RuO}_4$ , осаждающийся в воздуховодах аппаратуры, в которой проводится волоксидация ОЯТ. Известно также, что при растворении ОЯТ в азотной кислоте возможно образование осадка состава  $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [1], который вследствие близости химических свойств  $\text{Zr(IV)}$  и  $\text{Ru(IV)}$  может включать в себя плутоний и тогда такой осадок подпадает под более жесткие нормы хранения и последующего захоронения.

В настоящей работе изучено поведение молибдена и рутения в процессах, происходящих при имитации карбонатной волоксидации.

Используемые порошки металлического молибдена и его смеси с рутением получены восстановлением оксидов водородом [2].

Дифференциально-термический и термогравиметрический (DTA/TG) анализ образцов выполняли на приборе EXSTAR TG/DTA 7300 фирмы SII; состав газообразных продуктов реакции определяли с помощью газоанализирующей системы ThermoStar фирмы Pfeiffer Vacuum на основе квадрупольного масс-спектрометра (MS). Окисление порошков в кислороде воздуха проводили в интервале температур 20-650<sup>0</sup>С. Состав исходных веществ и продуктов реакции устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER фирмы BRUKER (РФА), морфологию – с помощью энергодисперсионной приставки X-Max фирмы Oxford Instruments к электронному микроскопу VEGA3 SB фирмы Tescan (ЭДС).

На рис. 1-3 представлены результаты изучения исходных порошков молибдена и его смеси с рутением методами РФА, ЭДС и электронной микроскопии.

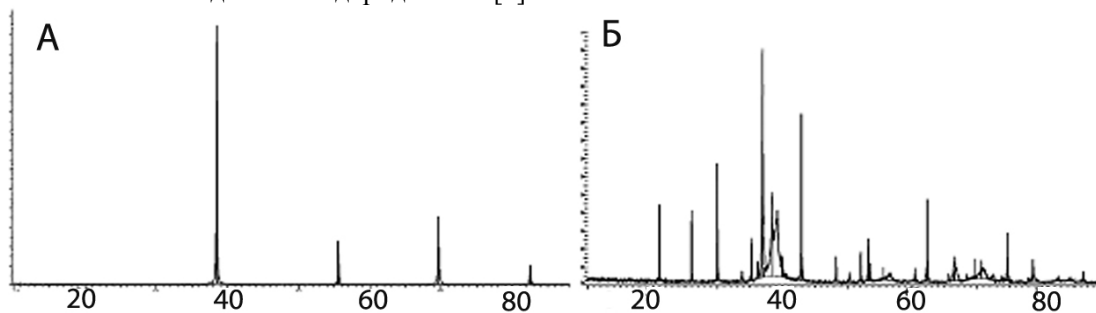


Рис. 1. РФА исходных металлических порошков: металлический молибден (А); смесь молибдена с рутением (Б)



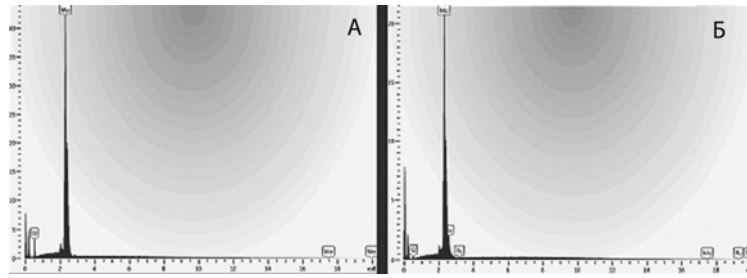


Рис. 2. ЭДС исходных веществ: металлический молибден (Mo – 78%; O – 22%) (А), смесь молибдена с рутением (Mo – 87%, Ru – 8%, O – 5%) (Б)

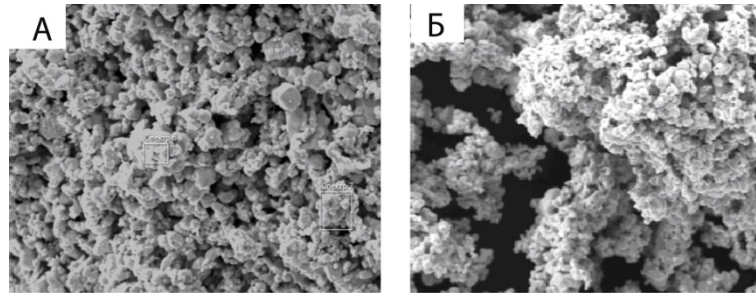
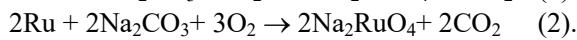
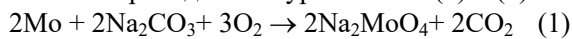


Рис. 3. Морфология исходных веществ: металлический молибден (А), смесь молибдена с рутением (Б)

Расчеты проводили по уравнениям (1) и (2):



Стехиометрические количества смеси металлических порошков с карбонатом натрия растирали в агатовой ступке и подвергали термообработке в электропечи (скорость нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ , длительность изотермической выдержки 4 часа) при  $650^\circ\text{C}$ . Полученные результаты представлены на рис. 4-7.

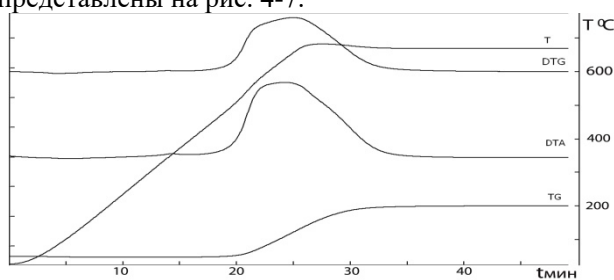


Рис. 4. Данные DTA/TG реакции окисления молибденового порошка

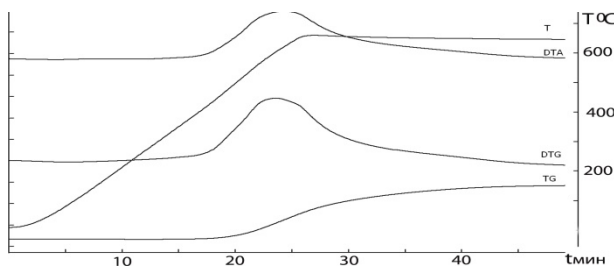


Рис. 5. Данные DTA/TG реакции окисления смеси молибдена и рутения

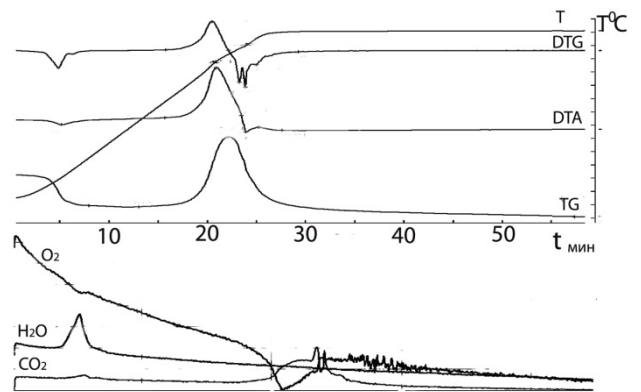


Рис. 6. Данные DTA-TG/MS реакции спекания молибдена с карбонатом натрия

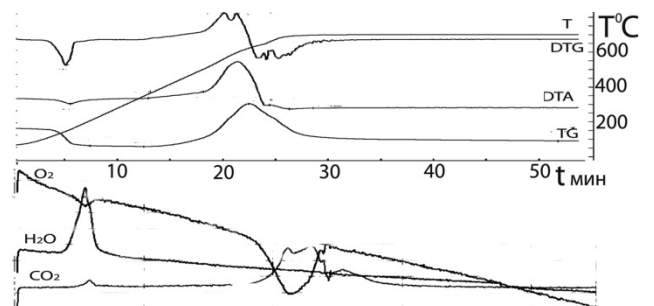


Рис. 7. Данные DTA-TG/MS реакции спекания смеси молибдена и рутения с карбонатом натрия

Сопоставление DTG кривых на (рис. 4 и 5) показывает, что при окислении смеси металлического молибдена с рутением наблюдается резкое падение скорости прироста массы в интервале  $550-650^\circ\text{C}$ . Данный эффект значительно менее выражен в случае взаимодействия с карбонатом натрия (рис. 6 и 7). Возможно, при

взаимодействии с кислородом воздуха рутений переходит в газообразный  $\text{RuO}_4$ , тогда как при нагревании с карбонатом натрия он образует рутенат натрия  $\text{Na}_2\text{RuO}_4$ , что подтверждается увеличением концентрации углекислого газа в газообразных продуктах реакции (рис. 7). Эндоэффект при 105-110°C (рис. 6, 7) связан с удалением кристаллогидратной воды из карбоната натрия.

Результаты РФА продуктов реакции волоксидации металлического молибдена и его смеси с рутением (рис. 8,9) свидетельствуют о том, что проведение процесса в отсутствие карбоната натрия приводит для обоих порошков (рис. 8, А и Б, соответственно) к образованию только оксида молибдена(VI), в то время как при карбонатной волоксидации смеси металлического молибдена с рутением наряду с молибдатов натрия образуется рутенат натрия, что подтверждает приведенные выше данные.

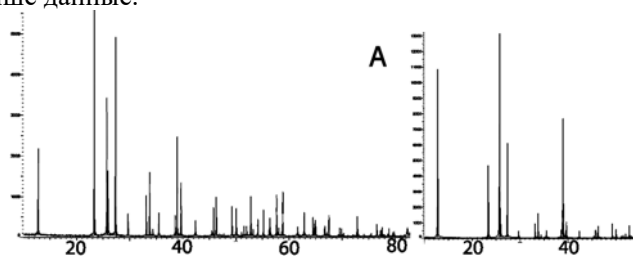


Рис. 8. РФА продуктов волоксидации порошков металлического молибдена (А) и его смеси с рутением (Б)

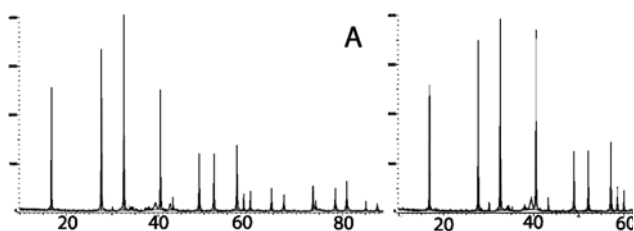


Рис. 9. РФА продуктов карбонатной волоксидации порошков металлического молибдена (А) и его смеси с рутением (Б)

Данные DTA/TG, относящиеся к моделированию реакции взаимодействия оксида циркония с молибденовым ангидридом, представлены на рис. 10.

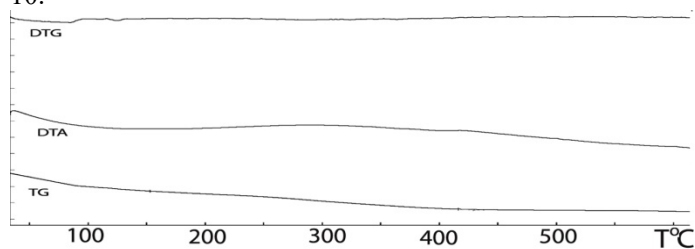


Рис. 10. Результаты DTA/TG реакции молибденового ангидрида с оксидом циркония

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента молибденовый ангидрид не взаимодействует с оксидом циркония.

Таким образом, при карбонатной волоксидации рутений переходит в нелетучую, легко растворимую в щелочных растворах форму –  $\text{Na}_2\text{RuO}_4$ , оксиды циркония и молибдена не образуют молибдата циркония, что позволяет выделить молибден в виде водорастворимого молибдата натрия.

#### Список литературы

1. Рябкова Н.В, Мурзин А.А., Голецкий Н.Д. и др. Локализация молибдена на головных операциях по схеме ОДЦ. Тезисы докл. VII Росс. конф. по радиохимии «Радиохимия 2012». (Дмитровград, 15-19 октября 2012). Дмитровград. 2012. – С. 176.
2. Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии. М.: Издательство иностранной литературы, 1956. – 896 с.

УДК 542.61 + 543.061

Иванов П.И., Курбатова М.В.

## СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА «БОРНАЯ КИСЛОТА – КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА – ТРИОКТИЛАМИН» В ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА

**Иванов Павел Игоревич**, аспирант 1 года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: [freman.doc@mail.ru](mailto:freman.doc@mail.ru);

**Курбатова Мария Викторовна**, студентка 5 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Мнусская площадь, д. 9

*В качестве комплексообразователя рассмотрено несколько карбоновых кислот и их производных, спектрофотометрическим методом определены коэффициенты распределения бора в экстракционной системе разделения изотопов бора, методом инфракрасной спектроскопии установлено строение органического комплекса бора.*

**Ключевые слова:** химический изотопный обмен, разделение изотопов бора, органический комплекс бора, экстракция.

## THE STRUCTURE OF THE ORGANIC COMPLEX «BORIC ACID – CARBOXYLIC ACID – TRIOCTYLAMINE» IN AN EXTRACTION SYSTEM OF SEPARATION OF BORON ISOTOPES

Ivanov P.I., Kurbatova M.V.

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

*As a complexing agent considers a number of carboxylic acids and their derivatives, by method spectrophotometry determined the distribution coefficients of boron in an extraction system of separation of boron isotopes, by infrared spectroscopy identified the structure of the organic complex of boron.*

**Keywords:** chemical isotope exchange, the fractionation of isotopes of boron, organic boron complex, extraction.

Использование систем типа «жидкость – жидкость» (экстракционные системы) в процессах разделения изотопов может служить перспективной альтернативой некоторым системам «газ – жидкость», например, в случае, если в системе «газ – жидкость» используются сильно токсичные вещества или относительно дефицитные или дорогостоящие вещества. Главным вопросом, обуславливающим применение экстракционных систем, является коэффициент разделения сопоставимый по своей величине с действующими промышленными методами разделения. В научных работах последних лет были получены данные по фазовому равновесию и коэффициенты разделения в экстракционных системах для изотопов лития: «водный раствор хлорида лития – бензо-15-краун-5 в хлороформе» ( $\alpha=1,036$ ) [1]; для изотопов бора: «водный раствор борной кислоты – трибутилфосфат» ( $\alpha=1,0067$ ) [2, 3] и в системе «водный раствор соляной кислоты – борная кислота – триоктиламин в 1,1,7-тригидрододекафторгептанол» ( $\alpha=1,005$ ) [1].

Представленные данные по коэффициентам разделения изотопов бора в работах [1] и [3] говорят, скорее всего, о наличии фазового изотопного эффекта, нежели химического, исходя из величин  $\alpha$ . Авторы работы [1] отмечают, что полученные ими данные для изотопов бора имеют весьма

сомнительный характер, так как они получены на границе обнаружения используемого аналитического оборудования. Данные по фазовому равновесию, представленные в работе [2], говорят об отсутствии образования комплексного соединения между борной кислотой и трибутилфосфатом и обуславливают изотопное разделение в данной системе [3] частичной взаимной растворимостью фаз.

Логично предположить, что, для осуществления процесса разделения изотопов бора, в органической фазе экстракции борсодержащего соединения необходимо образование устойчивого комплексного соединения бора или образование такового в водной фазе с последующим переносом его в органическую.

Для проверки изложенного выше предположения было решено проверить возможность комплексообразования  $H_3BO_3$  с некоторыми карбоновыми кислотами. При этом, предполагаемо образующийся комплекс должен вступать во взаимодействие с органической фазой, что должно обеспечить необходимое фазовое распределение бора. Для поставленной задачи, в качестве комплексообразователя, использовались: виноградная, яблочная, лимонная кислоты и одно- и двузамещенный цитрат аммония; в качестве органической фазы использовался 0,5 М раствор триоктиламина (ТОА) в о-ксилоле. Выбор указанных

комплексообразователей основан на предположении, что борная кислота взаимодействует с органическими гидроокисными соединениями, образуя при этом более сильные комплексные кислоты, чем сама борная кислота [4]. Полученный комплекс предположительно должен перейти в органическую фазу из-за взаимодействия карбоксильных групп  $-COOH$  с ТОА, образуя при этом производные исходных карбоновых кислот: тартраты, малаты и цитраты, соответственно, из виноградной, яблочной и лимонной кислот.

Для выполнения экспериментов водные растворы готовились весовым методом с использованием аналитических весов Vibra AJH 42CE (Shinko Denshi, Япония), концентрация  $H_3BO_3$  в растворах составляла 0,5 моль/л, концентрации карбоновых кислот варьировались в диапазоне (0,1 – 1) моль/л. Органическая фаза готовилась разведением ТОА в о-ксилоле до концентрации ТОА 0,5 моль/л. Приготовленные водная и органическая фазы последовательно помещались в полипропиленовую пробирку, по 10 мл каждой фазы, плотно закрывались крышкой пробирки, интенсивно взбалтывались и выдерживались при комнатной температуре до полного расслоения фаз. Далее проводилась декантация органической фазы и отбор аликвоты водной фазы для последующего количественного анализа бора на спектрофотометре (двухлучевой, сканирующий) Cintra 303 (GBC, Австралия) с кварцевыми кюветами (длина оптического слоя 10 мм) согласно методике, описанной в работе [5]. На рисунке 1 показаны зависимости коэффициента распределения бора от концентрации комплексообразователя в исходной водной фазе экстракции для виноградной и яблочной кислот, аналогичные зависимости для лимонной кислоты и одно- и двузамещенного цитрата аммония показаны на рисунке 2.

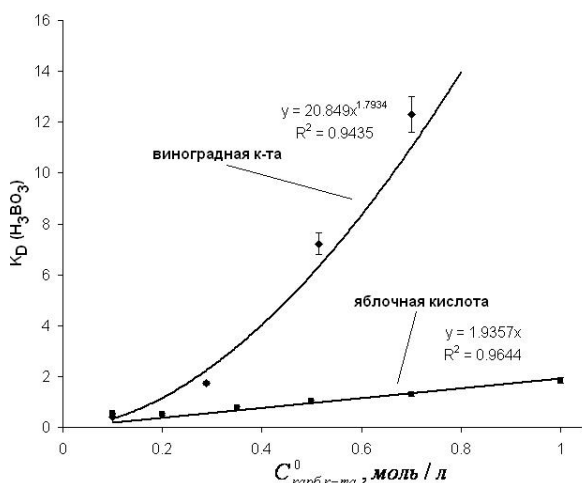


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения бора (борной кислоты) от концентрации виноградной и яблочной кислот в исходной водной фазе

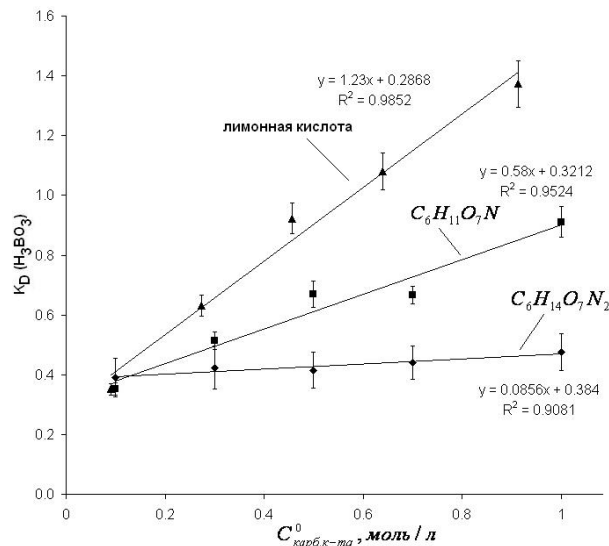


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения бора (борной кислоты) от концентрации лимонной кислоты, одно- и двузамещенного цитрата аммония в исходной водной фазе.

Как видно из рисунка 1, количество гидроксильных групп в молекуле карбоновой кислоты (в виноградной кислоте 2 гидроксильные группы, в яблочной — одна) сильно влияет на перенос бора из водной в органическую фазу, при этом, если описывать полученную зависимость коэффициента распределения бора от исходной концентрации карбоновой кислоты в водной фазе, то можно предположить, что показатель степени в уравнении регрессии будет пропорционален количеству гидроксильных групп карбоновой кислоты. Близкий к параболическому характер кривой, относящийся к использованию виноградной кислоты в качестве комплексообразователя, на рисунке 1, говорит о возможной полимеризации комплекса из-за наличия нескольких гидроксильных групп виноградной кислоты. При рассмотрении рисунка 3 следует отметить, что с увеличением числа карбоксильных групп (связанных только с водородом), с увеличением исходной концентрации комплексообразователя, ведет к более сильному линейному возрастанию коэффициента распределения бора. Если рассмотреть соотношение коэффициентов распределения, рассчитанных по полученным уравнениям регрессии, то практически во всей области изменения концентрации комплексообразователя (за исключением первой точки) соблюдается закономерность  $KD$  (лимонная к-та) :  $KD(C_6H_{11}O_7N)$  :  $KD(C_6H_{14}O_7N_2)$   $\approx$  3:2:1, что может служить аналогией с соотношением связанных с водородом карбоксильных групп в рассматриваемых комплексообразователях.

Для качественного анализа был отобран 1 мл равновесной органической фазы из системы с исходной концентрацией виноградной кислоты 0,28 моль/л; отобранный объем равновесной органической фазы был помещен в чашку Петри и выдерживался в течение недели при комнатной температуре до полного испарения о-ксилола, что дало образование в чашке Петри тонкой прозрачной

вязкой пленки. Образец полученной пленки отбирался скальпелем и наносился на кристалл селенида цинка приставки НПВО ИК-Фурье спектрометра «Nicolet 380 FT-IR» (Thermo Fisher Scientific, США) для получения спектра в диапазоне волновых чисел (4000 – 550) см<sup>-1</sup>. Полученный спектр обрабатывался в программном обеспечении OMNIC Specta и дополнительно расшифровывался по базе NIST [6] и справочному материалу [7]. Проверка наличия в полученной пленки о-ксилола велась путем сравнения спектров пленки со спектрами исходной органической фазы экстракции и чистого о-ксилола. На рисунке 3 показан спектр пленки в диапазоне (2000 – 550) см<sup>-1</sup>.

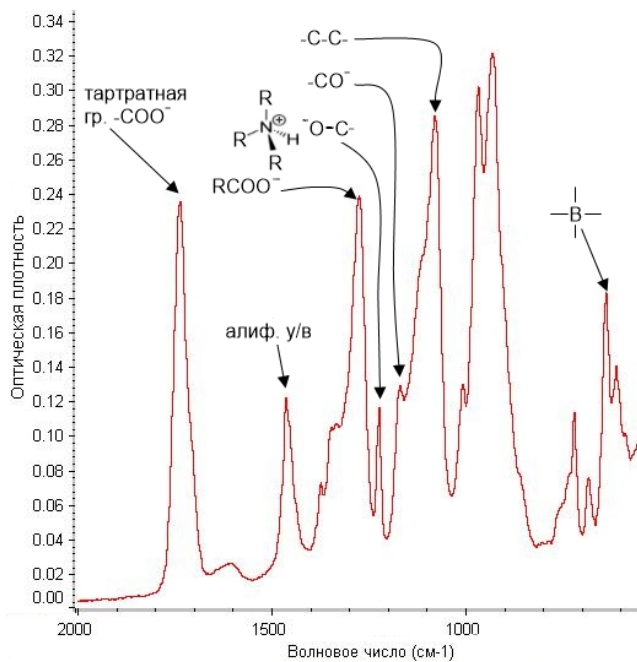


Рис. 3. ИК-спектр пленки комплекса «борная кислота – виноградная кислота – триэтиламин»

Пики, идентифицированные на спектре с использованием программного обеспечения спектрометра и справочных материалов, в целом отображают предполагаемую структуру

органического комплекса бора в рассматриваемой экстракционной системе.

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

### Литература

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. Резников А.А. Методы анализа природных вод. М.: НЕДРА, 1970. 255 с.
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. NIST Standard Reference Database Number 69 [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/vib-ser.html> (дата обращения: 26.04.17).
7. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich\\_IR\\_tables\\_29-02-2012.pdf](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf) (дата обращения: 26.04.17).

УДК 621.039.322

Чеботов А.Ю., Иванов В.Ю., Гизатуллин Т.Т., Растунова И.Л.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА-УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ В КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ МЕМБРАННОГО ТИПА****Чеботов Александр Юрьевич**, аспирант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;**Иванов Владимир Юрьевич**, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;**Гизатуллин Тимур Тагирович**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;**Растунова Ирина Леонидовна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, [rastunov@rctu.ru](mailto:rastunov@rctu.ru)Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9*В работе представлены результаты сравнения экспериментальных характеристик массопереноса для контактного устройства мембранного типа, работающего в различных режимах насыщения питающего потока углекислого газа.***Ключевые слова:** контактное устройство мембранного типа, коэффициент массопередачи, химический изотопный обмен, система вода-углекислый газ.**RESEARCH APPLICATIONS HYDROPHILIC CATALYST FOR THE WATER-HYDROGEN SYSTEM IN CONTACT MEMBRANE DEVICES WITH TUBULAR MEMBRANE**

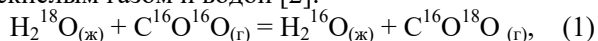
Ivanov V. Y., Gizatullin T. T., Chebotov A. Y., Rastunova I. L.

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

*The work presents the results of a comparison of the experimental characteristics of mass transfer for a membrane type contact device operating in various regimes of saturation of the carbon dioxide feed stream.***Keywords:** contact device membrane type, mass transfer coefficient, chemical isotope exchange, the water-hydrogen system.

Изотопы кислорода нашли широкое применение в различных областях исследовательской химии, биохимии, а также в медицине и энергетике, поэтому задача получения соединений, содержащих изотопы кислорода (в частности  $^{18}\text{O}$ ), является весьма актуальной. В настоящее время основными промышленными методами разделения изотопов кислорода являются низкотемпературная ректификация монооксида азота  $\text{NO}$  ( $\alpha = 1,037$  при  $T = 120\text{K}$ ) и ректификация воды под вакуумом. ( $\alpha = 1,0063$  при  $T = 343\text{K}$  и  $P = 31$  кПа). Альтернативными способами разделения изотопов кислорода являются методы, основанные на химическом изотопном обмене кислородсодержащих веществ, находящихся в разных фазах. Наиболее перспективной с термодинамической точки зрения является химобменная система углекислый газ - вода ( $\alpha = 1,042$  при  $T = 298\text{K}$ ) [1], которая имеет ряд дополнительных преимуществ: доступность и экологическая безопасность рабочих веществ, отсутствие необходимости организации криогенных циклов.

Литературные данные по исследованию этого процесса относятся к жидкофазному способу проведения реакции изотопного обмена между углекислым газом и водой [2]:



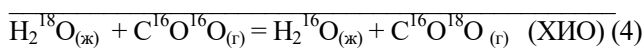
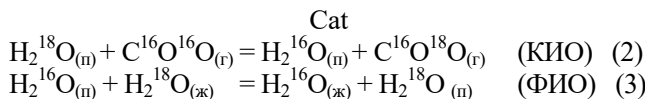
которая протекает с концентрированием целевого тяжёлого изотопа кислорода в газовой фазе. Однако, плохая кинетика реакции (1), обусловленная низкими скоростями растворения и гидратации  $\text{CO}_2$  в воде, приводит к необходимости работы при повышенных давлениях и использования гомогенных активирующих добавок. При этом возникает проблема, связанная с организацией рецикла активирующих добавок, поскольку необходимо выделять их на бедном конце колонны и тщательно осушать перед возвратом на богатый конец во избежание изотопного разбавления. Этот процесс сопряжён с серьёзными технологическими трудностями и в настоящее время не нашёл применения в промышленном производстве изотопов кислорода [1].

Эту проблему можно исключить, если перевести процесс в парогазовую фазу, используя при этом гетерогенный катализатор (d-элементы и их оксиды, например  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ) [3], активные центры которого не должны блокироваться жидкой водой. Таким образом, или необходим гидрофобный катализатор (по имеющимся литературным данным, в настоящее время такой катализатор не предложен), или гидрофильный катализатор должен быть пространственно отделен от жидкой воды. Для этого в работе [3] было предложено использовать контактное устройство мембранного типа (здесь и далее КУМТ), разработанное ранее применительно к



химическому изотопному обмену в системе вода – водород [4].

Отличительной особенностью КУМТ является то, что гетерогенный катализатор пространственно отделен от жидкой воды с помощью полимерной перфторированной сульфокатионитной мембраны типа Nafion (отечественный аналог - МФ-4СК), проницаемой для молекул воды. В этом случае химический изотопный обмен (ХИО) будет представлять собой комбинацию стадий каталитического изотопного обмена (КИО), проходящего в парогазовом пространстве с участием углекислого газа и паров воды, а также фазового изотопного обмена (ФИО) между жидкой водой и её паром на мембране.



Ранее для стадии КИО был подобран катализатор – НТК-10-2ФМ (CuO - 48.8%, ZnO - 22.9%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0.7%, CaO - 6.3%; активная поверхность – 60 м<sup>2</sup>/г), применяемый для осуществления низкотемпературного гомомолекулярного изотопного обмена СО [5]. Катализатор был подвергнут предварительной активации в кислороде и показал сравнительно большую активность (экспериментальная константа скорости изотопного обмена k<sub>ex</sub> = 12,1 с<sup>-1</sup> при T = 354 К, G<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/2G<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,175) [6].

Эксперименты по оценке массообменных характеристик изотопного обмена в КУМТ между углекислым газом и жидкой водой проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 1.

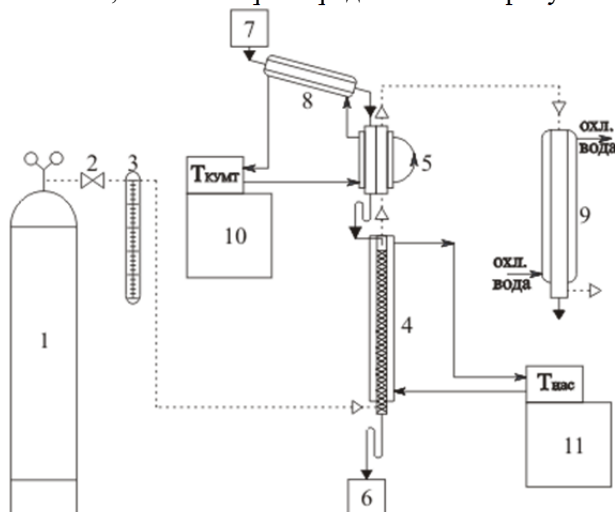


Рисунок 1. Схема установки для изучения массообменных характеристик противоточного процесса ХИО кислорода между СО<sub>2</sub> и жидкой водой на гетерогенном катализаторе.

- 1.- баллон с СО<sub>2</sub>; 2.- регулирующий вентиль; 3.- расходомер; 4.- насытитель; 5.- КУМТ; 6.- приемная емкость; 7.- напорная емкость; 8.- подогреватель; 9.- холодильник - сепаратор; 10, 11 - термостаты

Эксперименты по определению массообменных характеристик контактного устройства мембранного типа осуществлялись с использованием независимых потоков углекислого газа природного изотопного состава и воды с измененным изотопным составом. Перед подачей в парогазовое пространство КУМТ газ насыщался парами воды при температуре насыщения в насытителе, который орошается водой, либо выходящей из КУМТ, либо с природным изотопным составом. Изотопный анализ проводился на изотопном масс-спектрометре МИ-1309.

На основании экспериментальных данных по изотопному составу рабочих веществ на входе и выходе КУМТ рассчитывали число единиц переноса (ЧЕП) по газовой фазе N<sub>x</sub>:

$$N_x = \int_{x_0}^x \frac{dx}{x^* - x} = \frac{x_k - x_0}{\Delta x_{cp}} \quad (1)$$

где средняя движущая сила процесса массопереноса по газовой фазе Δx<sub>ср</sub> вычисляется как среднее логарифмическое движущей силы на концах КУМТ:

$$\Delta x_{cp} = \frac{(x^* - x_k) - (x_o^* - x_o)}{\ln \frac{x^* - x_k}{x_o^* - x_o}} \quad (2)$$

где x<sub>0</sub> и x<sub>k</sub> - атомная концентрация <sup>18</sup>O в углекислом газе на входе и выходе КУМТ, x<sub>0</sub><sup>\*</sup> и x<sup>\*</sup> - концентрация <sup>18</sup>O в углекислом газе, равновесном соответственно воде, выходящей из КУМТ и входящей в него.

Аналогичным образом средняя движущая сила и число единиц переноса рассчитывали отдельно для стадий фазового изотопного обмена (ФИО) и каталитического изотопного обмена (КИО).

С использованием полученного значения N<sub>x</sub> для ХИО рассчитывали значение коэффициента массопередачи K<sub>ox</sub> (м/с), приведенного к движущей силе в газовой фазе:

$$K_{ox} = \frac{G_{n_2} \cdot N_x}{S_m} \quad (5)$$

где G<sub>n<sub>2</sub></sub> (м<sup>3</sup>/с)- объемный расход парогазовой смеси при рабочей температуре, S<sub>m</sub> - площадь мембраны.

Эксперименты проводились при соотношении потоков воды и углекислого газа λ=2,17, температуре в КУМТ T=348К, температуре насыщения T=345К и давлении P = 0,1 МПа. Результаты представлены в таблице 1.



Таблица 1. Массообменные характеристики КУМТ при различных режимах насыщения парами воды входящего CO<sub>2</sub>

№	Концентрация <sup>18</sup> O в парах воды, поступающих в КУМТ	ФИО		КИО		ХИО			
		Средняя движущая сила	ЧЕП	Средняя движущая сила	ЧЕП	ЧТСП	Средняя движущая сила	ЧЕП	K <sub>оx</sub> · 10 <sup>4</sup> , м/с
1	В равновесии с выходящей водой из КУМТ	1,52	0,71	0,98	0,86	0,40	2,63	0,32	6,49
2		1,37	0,74	0,91	0,85	0,36	2,41	0,32	6,53
3	Природная	1,33	1,11	0,25	0,74	0,08	2,16	0,09	1,76
4		1,28	1,12	0,25	0,71	0,11	2,06	0,09	1,72

Из приведенных данных видно, что коэффициенты массопередачи для КУМТ при одинаковых режимах работы в пределах точности совпадают, так же данные результаты совпадают с результатами, полученными в работе [6] при идентичных условиях проведения процесса (насыщение водой, выходящей из КУМТ: ЧТСП = 0,07 - 0,09; ЧЕП = 0,05-0,07; K<sub>оx</sub> = (1,4-1,9) · 10<sup>-4</sup> м/с.), из чего можно сделать предположение о стабильной работе гидрофильного катализатора в КУМТ в системе вода-углекислый газ.

Видно, что экспериментальные значения коэффициентов массопередачи K<sub>оx</sub> для КУМТ при различных режимах насыщения отличаются приблизительно в 4 раза, также, как и средняя движущая сила для процесса каталитического изотопного обмена. Из данного наблюдения можно сделать вывод о преобладании стадии каталитического изотопного обмена при процессе химического изотопного обмена с насыщением входящего потока углекислого газа водой, выходящей из КУМТ. Различие в коэффициентах массопередачи при различных вариантах насыщения имеет большое значение при проектировании новых конструкций КУМТ, поскольку по эффективности массопередачи в КУМТ при насыщении входящего потока углекислого газа водой природного изотопного состава можно сравнивать эффективность протекания фазового изотопного обмена.

#### Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. - М.:ИздАТ, 2003.- 376с.
2. Андреев Б.М., Гуменюк Т.Д., Зельвенский Я.Д., Мерецкий А.М. Изучение кинетики изотопного обмена кислорода между водой и углекислым газом в присутствии растворимых добавок // Isotopenpraxis – 1971.- в. 7. - № 5.- Р. 180-184.
3. Заворина Л.В., Сахаровский Ю.А., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Оценка возможности использования контактных устройств мембранного типа для осуществления каталитического изотопного обмена кислорода в системе углекислый газ – вода // 10-я Всероссийская конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», 3 - 7 окт., 2005, Звенигород. Сб. докл. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. - С. 158-162.
4. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Эффективность химического изотопного обмена между жидкой водой и водородом в мембранных контактных устройствах // Химическая промышленность. – 2001.-№ 4 - С. 23-27.
5. Бреева Н.В., Жаворонкова К.Н. Катализаторы реакции изотопного обмена в молекулах СО как стадии процесса получения <sup>13</sup>С методом криогенной ректификации СО//8-я Всероссийская конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», 6 - 10 окт., 2003, Звенигород. Сб. докл. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2003. - С. 160-163.
6. Третьякова С.Г. Разделение изотопов кислорода методом каталитического изотопного обмена в системе вода – углекислый газ.: Дисс. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. - С. 55-65.

УДК 66.021.3

Долженкова Т.Ю., Кузьмин Д.А., Мосеева В.С., Букин А.Н.

## ВЫБОР МАТЕРИАЛА НАСАДКИ И СПОСОБА ЗАПУСКА КОЛОННЫ ПРИ МАЛЫХ ПЛОТНОСТЯХ ОРОШЕНИЯ

Долженкова Татьяна Юрьевна, студент 5 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, email: [dolzhenkova.ty@yandex.ru](mailto:dolzhenkova.ty@yandex.ru);

Кузьмин Дмитрий Артурович, студент 5 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Мосеева Валерия Сергеевна, студент 6 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  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Произведен выбор материала спирально-призматической насадки и способа его обработки применительно к маломасштабным процессам на основании полученных результатов по статической задержке и удельной поверхности контактных устройств. Проведено исследование зависимости эффективности массообмена на спирально призматической насадке из оксидированной меди от способа предварительной подготовки насадки.*

**Ключевые слова:** контактные устройства, спирально призматическая насадка, массообмен, методы обработки контактных устройств.

## SELECTION OF THE MATERIAL OF THE PACKING AND THE COLUMN STARTING MODE IN THE CONDITIONS OF THE SMALL IRRADIATION DENSITY

Dolzhenkova T.Y., Kuzmin D.A., Moseeva V.S., Bukin A.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The material of the spiral-prismatic packing and the method of its treatment for small-scale processes are selected based on the results obtained about the static delay and the specific surface of the contact devices. A research was made of the dependence of the mass transfer efficiency on a spiral-prismatic packing made of oxidized copper on the packing preparation method.*

**Keywords:** contact devices, spiral-prismatic packing, mass transfer, methods of treatment of the contact device

В химической промышленности для массообменных процессов в колоннах изотопного обмена обычно используются регулярные насадки, обладающие большой пропускной способностью. Как правило, такие контактные устройства дороги и обладают меньшей эффективностью по сравнению с насадками насыпными. В маломасштабных установках, где нет больших потоков, но необходима высокая разделительная способность, целесообразно использовать нерегулярные контактные устройства. Спирально - призматическая насадка Левина (СПН) является хорошим вариантом для таких процессов в силу невысокой стоимости и доступности. Данные контактные устройства хорошо зарекомендовали себя в процессах фазового изотопного обмена в колоннах диаметром до 100 мм [1,2].

Из литературных данных [3,4] известно, что ВЭТС в значительной мере зависит от материала насадки, выбор которого обусловлен различными факторами: механической прочностью, устойчивостью к воздействию реакционной среды, смачиванием и применимостью материала в конкретном процессе. Поэтому первым этапом исследований стал выбор материала и способа его обработки (табл.1). Исследуемый процесс фазового изотопного обмена проводился при малой плотности орошения, следовательно, образующаяся на контактных устройствах плёнка жидкости очень

тонкая. Поэтому критерием выбора являлась величина развитости поверхности, о которой можно косвенно судить по удерживающей способности насадки и ее удельной поверхности. Рассчитанная геометрическая поверхность насадки не отражает реальную величину поверхности, поэтому в ходе данной работы была получена оценочная величина общей поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота. Статическая задержка определялась весовым способом, рассмотренным в работе [5].

Из представленных в таблице 1 данных видно, что замена используемого на практике кислотного травления насадок из нержавеющей проволоки на высокотемпературный отжиг не приводит к существенному увеличению статической задержки (см. табл.1 № 3,4). Наибольшее значение статической задержки получается на СПН-Al (см. табл.1 №2) при ее травлении в растворе щелочей. Исследование, проведенное в работе [3], показало, что СПН-Al является высокоэффективной даже при минимальных плотностях орошения. Однако образующийся при травлении на поверхности оксидный слой является механически нестойким и разрушается при длительной эксплуатации. Следовательно, в маломасштабных процессах целесообразнее использовать СПН-Cu, обладающую высоким значением удерживающей способности и достаточной механической прочностью.

Таблица 1. Влияние материала и способа обработки насадки на удерживающую способность.

№	Насадка (размер, мм)	Материал	Способ обработки	$\Delta n_{\text{стат}}, \%$	Насыпная плотность, $\text{г/см}^3$	Полная поверхность, $S_{\text{п}}, \text{м}^2/\text{м}^3$	Геометрическая поверхность, $S_{\text{г}}, \text{м}^2/\text{м}^3$
1	СПН-Cu 3x3x0,2	Медь	Химическое чернение в растворе «ЭКОМЕТ»	4,12	0,94	451200	2072
2	СПН-Al 6x6x0,4	Алюминий	Травление в растворе щелочей	4,98	0,60	1290000	11077
3	ЭСПН-нерж 2x4x0,2	Легированная сталь	Высокотемпературный (700°C) отжиг на воздухе	2,58	0,99	57420	2538
4	СПН-нерж 3x3x0,2	Легированная сталь	Кислотное травление	2,3	0,84	36120	2154

Вторым этапом настоящей работы стало определение параметров массообмена на СПН-Cu в процессе фазового изотопного обмена воды. Исследования проводились на установке, представленной на рисунке 1.

Массообменные величины определялись на основе экспериментальных данных по методике, описанной в работе [4]. Было выбрано 3 основных режима: 1 – насадка предварительно высушена и хранилась на воздухе; 2 – насадка предварительно затоплена; 3 – насадка влажная после затопления и слива всей воды. Значения массообменных характеристик (ВЭТС, ВЕП), мольного соотношения потоков ( $\lambda$ ) и величины расхождения материального баланса ( $\Delta$ ) представлены в таблице 2.

Из представленных результатов видно, что при переходе от затопленной СПН-Cu к сухой ВЭТС увеличивается в 33 раза. Аналогичные исследования, проведенные в работе [4] на регулярной насадке Sulzer-CY типа из медной оксидированной проволоки, показали, что различие в ВЭТС в зависимости от варианта запуска составило всего лишь 2,3 раза. Для выявления возможных причин

было проведено исследование внешнего вида контактных устройств на сканирующем электронном микроскопе (рис.1).

Таблица 2. Массообменные характеристики СПН из оксидированной меди

№	Способ подготовки	ВЭТС, см	ВЕП, см	$\lambda_{\text{кон}}$	$\Delta, \%$
1	Сухая насадка, длительное хранение на воздухе	58,8	47,8	0,71	6
2	Насадка затоплена	1,5	1,41	0,92	10
3	Хранение в течение 16 часов во влажном состоянии без доступа воздуха	1,85	1,69	0,88	5

( $T=25^\circ\text{C}$ ,  $G_{\text{возд}}=2\text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $D_{\text{кол}}=32\text{ мм}$ ,  $H_{\text{нас}}=60\text{ мм}$ )

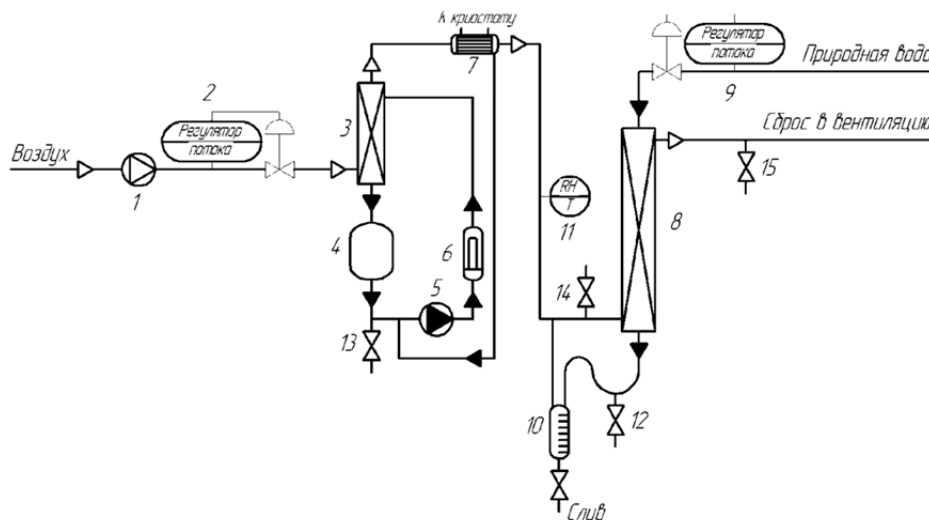


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1. Воздушный компрессор; 2. Контроллер потока воздуха; 3. Насытительная колонна; 4. Емкость с тритированной водой; 5. Перистальтический насос; 6. Электрический нагреватель; 7. Теплообменник (охлаждается криостатом, на схеме не показан); 8. Колонна фазового изотопного обмена (скруббер); 9. Контроллер орошающей воды; 10. Калиброванная емкость для измерения потока; 11. Термогигрометр; 12,13. Отбор проб по жидкости; 14,15. Отбор проб по газу.

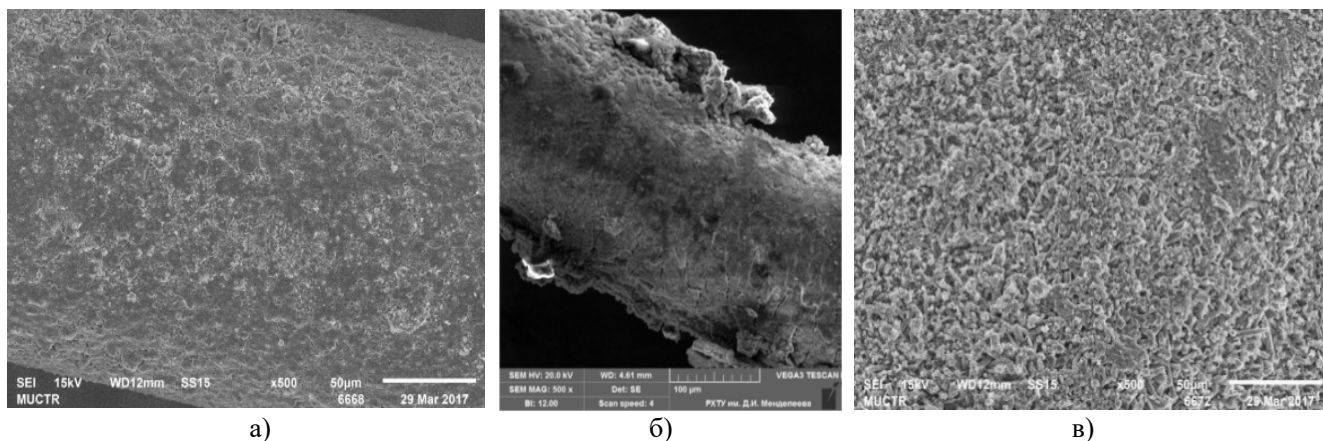


Рис. 2. Фотография проволоки насадок (а – СПН-Cu, б – Sulzer CY-типа, в – СПН-Al)

На основании проведенного анализа можно предположить о двух основных причинах расхождения значений массообменных характеристик:

1) Способ оксидирования меди. Сравнение внешнего вида проволоки СПН-Cu и Sulzer CY-типа (рис.2а и 2б) показывает, что способ чернения фирмы Sulzer эффективнее и позволяет достичь более развитой поверхности, а, следовательно, лучшего распределения жидкости. Косвенным подтверждением данного предположения являются эксперименты на алюминиевой насадке [3], где за счет создания высокоразвитой поверхности (см. рис.2в и табл.1 №2) удалось добиться постоянного значения ВЭТС и ВЕП при разных способах запуска колонны.

2) Минимальная толщина пленки жидкости. Насыпные насадки обладают заметно большим значением удельной поверхности по сравнению с регулярными (для Sulzer CY-типа из медной проволоки  $S_f=700 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ). При минимальных плотностях орошения, характерных для фазового изотопного обмена, толщина пленки жидкости не превышает 20-100 мкм, что недостаточно для полного смачивания насадки. Чем больше удельная поверхность насадочных элементов, тем выше требования к равномерному распределению потока жидкости, а, следовательно, к способу запуска колонны.

Таким образом, для достижения максимальной эффективности массообмена при малых плотностях орошения в маломасштабных колоннах, заполненных спирально-призматической насадкой из оксидированной меди, возможны следующие решения:

- предварительно затопить насадку, а в дальнейшем хранить ее без контактов с внешней средой во избежание испарения жидкости;

- поиск нового способа чернения или иных возможностей для достижения более развитой поверхности медной насадки.

*Авторы работы выражают благодарность Центру коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за проведенные исследования по определению удельной поверхности насадочных элементов и получению снимков проволоки на сканирующем электронном микроскопе.*

#### Список литературы

1. Зельвенский Я.Д., Титов А.А, Шальгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. — Л.: Химия, 1974. — 216 с.
2. Марунич С.А. Фазовый изотопный обмен как метод очистки воздуха от паров тритированной воды: диссертация канд. техн. наук. – М., 2012.
3. Сумченко А.С., Букин А.Н., Марунич С.А. Исследование эффективности массообмена на алюминиевой спирально призматической насадке // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, №. 9. – С. 13-15
4. Сумченко А. С., Букин А. Н., Марунич С. А. и др. Влияние способа запуска насадочной колонны на эффективность процессов ректификации воды и детритизации газов методом фазового изотопного обмена // Теоретические основы химической технологии. — 2015. — Т. 49, №. 3. — С. 267-276
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 66.012.77

Разумовский Г.Н., Селиваненко И.Л.

**МАСШТАБНЫЙ ФАКТОР ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ИЗОТОПОВ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ В КОЛОННАХ ДИАМЕТРОМ ДО 300 ММ****Разумовский Григорий Николаевич**, аспирант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: [rgn91@yandex.ru](mailto:rgn91@yandex.ru);**Селиваненко Игорь Львович**, к.т.н., ведущий научный сотрудник кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Представлены результаты массообменных испытаний нерегулярной высокоэффективной насадки в колоннах диаметром 48 мм, 150 мм и 300 мм в процессе ректификации воды. На основе полученных значений высоты, эквивалентной теоретической ступени разделения, показано, что эффективная обработка и подготовка рабочей поверхности насадки, способ загрузки насадки в колонну и способ запуска колонны позволяют добиться отсутствия коэффициента масштабного перехода в диапазоне диаметров колонны от 48 до 150 мм.*

**Ключевые слова:** ректификация воды, насадочная колонна, нерегулярная насадка, ВЭТС

**SCALE FACTOR OF WATER DISTILLATION PROCESS FOR ISOTOPE SEPARATION IN COLUMNS WITH DIAMETER RANGE TO 300 MM**

Razumovskii G.N., Selivanenko I.L.

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

*The results of mass exchange tests for water distillation column with diameter of 48 mm, 150 mm and 300 mm are presented. On the basis of obtained values of height equivalent to a theoretical plate, it is shown, that effective surface treatment and preparation of packing, method of packing loading and start mode of distillation column allows to absence of a scale-up coefficient in the column with diameter range from 48 mm to 150 mm.*

**Key words:** water distillation, packed column, random packing, HETP

В настоящее время ректификация воды является востребованным процессом для получения воды, обедненной по тяжелым изотопам водорода и кислорода, тяжелоокислородной воды  $H_2^{18}O$ , а также очистки воды от трития на предприятиях ядерно-топливного цикла. Среди преимуществ данного метода - доступность сырьевых ресурсов, простота оборудования, отсутствие коррозионных проблем, горючести, взрывоопасности и токсичности [1]. Одним из главных недостатков метода является низкий коэффициент разделения, что сказывается на степени извлечения целевых изотопов и требует большого количества ступеней разделения, что, в свою очередь, приводит к значительной высоте колонн, которая может достигать десятков метров. Помимо этого, масштабность задач требует использования колонн сравнительно большого диаметра, в которых эффективность разделения изотопов на мелких насыпных насадках, обычно используемых для решения изотопных задач, снижается, из-за чего на практике используются колонны не более 150 мм. Поэтому задача создания эффективных колонн большого диаметра является актуальной задачей.

Массообмен в колонне характеризуется высотой эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС), которая и определяет эффективность работы насадки. Для оценки роста ВЭТС с увеличением диаметра колонны используется коэффициент масштабного перехода (КМП), для

расчета которого Е.Д. Вертузаевым предложено следующее выражение [1]:

$$КМП = 1 + 2 * \frac{1 - \eta}{\eta} \lg \left[ \frac{D_K}{D_O} \right] \quad (1),$$

где  $(D_K/D_O)$  - отношение диаметров производственной и модельной колонн;  $\eta$  - величина, характеризующая степень упорядоченности процесса.

Для нерегулярной насадки при низкоорганизованном орошении предложено принимать  $\eta = 0,4 \div 0,6$ ,

при высокоорганизованном многоточечном орошении  $\eta = 0,6 \div 0,8$  и для регулярной насадки  $\eta = 0,8 \div 1$ .

По имеющимся экспериментальным данным показано, что даже в насадочных колоннах диаметром до 150 мм увеличение диаметра приводит к снижению эффективности разделения [2], а именно увеличению ВЭТС. Особенно это сказывается на нерегулярных высокоэффективных насадках. Поэтому, также актуальной задачей на сегодняшний день является повышение эффективности работы нерегулярных насадок, используемых в процессе ректификации воды в колоннах большого сечения.

В качестве исследуемого образца насадки была выбрана нерегулярная высокоэффективная спирально-призматическая насадка СПН 3,0x3,0x0,2 мм, параметры которой представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры исследуемого образца насадки

Вид насадки	Материал насадки	Доля свободного объема, $V_{св}, м^3/м^3$	Удельная поверхность, $a, м^2/м^3$	Насыпная масса, $\gamma, кг/м^3$
СПН 3,0x3,0x0,2	Проволока AISI 321	0,880	2360	926

Ранее для этой насадки нами было получено значение  $ВЭТС_{(48)}=2,1$  см в модельной колонне диаметром 48 мм при удельной нагрузке  $830 кг/м^2 \cdot ч$  и рабочем давлении 0,2 атм [3].

Задачей настоящего исследования являлось определение  $ВЭТС_{(150)}$  и  $ВЭТС_{(300)}$  в колоннах диаметром 150 и 300 мм соответственно при тех же рабочих условиях. Следует отметить, что наблюдаемое значение  $ВЭТС$  в значительной степени зависит от многих факторов – от подготовки поверхности насадки, способа загрузки ее в колонну, методики запуска колонны, равномерности орошения.

Подготовку поверхности насадки осуществляли обезжириваем насадки кипячением ее в растворе ПАВ с последующим отжигом ее при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  для удаления остатков масла и травлением разбавленным (5 %) раствором «царской водки». Загрузку насадки производили небольшими порциями с выравниванием по плоскости горизонта и трамбовкой каждой порции для обеспечения изотропности насыпной плотности слоя насадки. Включение колонны осуществляли по методике, описанной в [4], заключающейся в затоплении слоя насадки разделяемой жидкостью, запуске её в барботажном режиме с последующим переводом в пленочный медленным удалением жидкости из колонны до рабочего уровня в кубе. Равномерность орошения обеспечивали многоточечными распределителем орошения, который в случае проведения экспериментов в колонне диаметром 300 мм вращался с небольшой скоростью при помощи магнитной муфты.

Для проведения испытаний использовалась вода природного изотопного состава. Анализ проб проводился на спектральном жидкостном изотопном анализаторе T-LWIA-45-EP производства Los Gatos Research Inc., позволяющим определять изотопную концентрацию дейтерия с точностью 1 ppm.

$ВЭТС$  определяли по степени разделения изотопов водорода при достижении стационарного состояния колонны. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Так в ходе экспериментов в колонне диаметром 300 мм нами было изучено влияние на  $ВЭТС$  таких

факторов, как способ загрузки и способ запуска колонны. Оказалось, что наибольшее влияние на наблюдаемое значение  $ВЭТС$  оказывает способ загрузки. При менее плотной (без трамбовки) загрузке насыпная плотность насадки оказалась на 10 % ниже, а  $ВЭТС$  составила около 30 см. При обеспечении необходимой плотности слоя насадки, но при запуске колонны без использования барботажного режима наилучшее наблюдаемое значение  $ВЭТС$  составило 7,5 см.

Результаты расчета  $ВЭТС$  по уравнению (1) при различных значениях  $\eta$ , а также полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1.

Из данных рисунка видно, что в соответствии с уравнением (1), в зависимости от степени упорядоченности процесса, характеризующейся значением  $\eta$ ,  $ВЭТС$  может существенно (до 3,5 раз) возрасти при увеличении диаметра колонны до 300 мм и достичь при этом 7 см при  $\eta = 0,4$ . Однако, диапазон применимости уравнения (1) ограничивается небольшими диаметрами колонн (до 150 мм) и оценка  $ВЭТС$  для колонн большего диаметра по этому уравнению носит весьма условный характер.

При диаметре колонны 300 мм наилучшее полученное нами значение  $ВЭТС_{(300)}$ , несмотря на высокоэффективный вращающийся распределитель орошения, составило 5 см, что в 2,5 раза выше  $ВЭТС_{(48)}$  для модельной колонны. Такое значение  $ВЭТС_{(300)}$  соответствует  $\eta = 0,5 \div 0,6$  и низкоорганизованному орошению. Однако, само полученное значение  $ВЭТС_{(300)} = 5$  см является достаточно хорошим результатом и ректификационные колонны диаметром 300 мм вполне могут использоваться для решения ряда задач разделения изотопов водорода, например, для получения значительных количеств воды, очищенной от дейтерия.

В колонне же диаметром 150 мм, благодаря выполненным предварительным вышеописанным мероприятиям, удалось добиться отсутствия увеличения  $ВЭТС$  при существенном увеличении диаметра колонны по сравнению с модельной. Значение  $\eta$  при этом соответствует 1, что более характерно для регулярной насадки.

Таблица 2. Результаты экспериментов

Диаметр колонны, D, мм	Удельная нагрузка, $L_{уд.}, кг/м^2 \cdot ч$	$[D]_в,$ ppm	$[D]_н,$ ppm	Степень разделения, $K=[D]_н/[D]_в$	Коэффициент разделения, $\alpha$	Число ступеней разделения, N	$ВЭТС,$ см
150	830	27,0	144	5,33	1,044	38,9	2,1
300	830	12,5	147	11,76	1,045	56,0	5,0

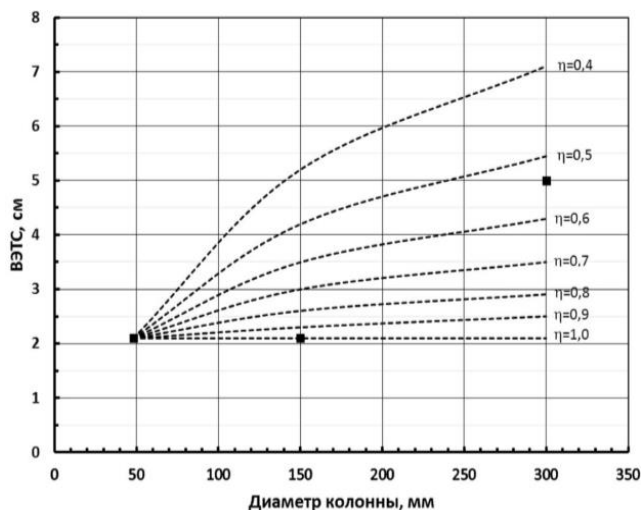


Рис. 3. Зависимость ВЭТС от диаметра колонны при разделении изотопов водорода ректификацией воды с использованием насадки СПН 3х3х0,2 мм из нержавеющей стали при давлении 0,2 атм и нагрузке 830 кг/м<sup>2</sup>·ч.

(-----) расчет при различных значениях  $\eta$ ,  
 (■) – эксперимент

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных показано, что совокупность таких предварительных мероприятий, как эффективная обработка и подготовка рабочей поверхности насадки, включающая стадии удаления масла, развитие поверхности высокотемпературным отжигом с последующим травлением в разбавленном растворе кислот, способ загрузки насадки в колонну послойно с трамбовкой каждого слоя, обеспечивающий изотропность насыпной плотности насадки, запуск колонны в барботажном режиме с последующим постепенным переводом ее в пленочный режим, использование высокоэффективных распределителей орошения, позволяют добиться практического отсутствия роста ВЭТС с увеличением диаметра колонны до 150 мм и

позволяют получить достаточно высокую эффективность разделения в колоннах до 300 мм, соответствующую уравнению для КМП (1).

В числе основных направлений дальнейшей работы над повышением эффективности использования насыпной насадки в колоннах большого диаметра следует назвать обеспечение контроля равномерности плотности засыпки, а также совершенствование конструкции распределителей и перераспределителей орошения.

### Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. Под общей редакцией д.х.н., профессора Б.М. Андреева. М.: ИзДАТ, 2003. 376 с.
2. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. 208 с.
3. Андреев Б.М., Селиваненко И.Л. Ректификация воды как метод разделения изотопов водорода и кислорода. // 7-я Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород, 29 сентября – 4 октября 2002 г. Сборник докладов. М.: ЦНИИатоминформ. 2002. С. 267-272.
4. Тхет Мью Аунг, Селиваненко О. И., Мосеев П. С., Меланьин Ф. В., Селиваненко И. Л. Влияние способа запуска колонны с регулярной насадкой из нержавеющей сетки на эффективность разделения модельной смеси протий-дейтерий методом ректификации воды // Успехи в химии и химической технологии. — 2014. — Т.28, № 9. — С.16-18.



УДК 666-405.8

Сидоранова Е.А., Иванова Н.А., Иванов П.И., Пак Ю.С.

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДА МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОФОБНОГО Pt-КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Сидоранова Екатерина Алексеевна, студент 5-го курса, e-mail: [zelenofob@gmail.com](mailto:zelenofob@gmail.com);

Иванова Наталия Анатольевна, аспирант 4 года обучения;

Иванов Павел Игоревич, аспирант 1 года обучения;

Пак Юрий Самдорович, к.т.н., в.н.с.

кафедра Технологии изотопов и водородной энергетики, факультет ИМСЭН-ИФХ, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Применение термостойких гидрофобных катализаторов позволяет проводить процесс окисления водорода при рабочих температурах ниже 90 °С. В работе исследовано влияние метода модификации поверхности носителя на кинетические свойства синтезированных на основе модифицированной неорганической матрицы гидрофобных Pt-катализаторов. Все образцы синтезированы и изучены в идентичных условиях, что позволяет выделить влияние приповерхностного модифицированного слоя на кинетические свойства образцов.*

**Ключевые слова:** модификация поверхности, гидрофобность, методы модификации, каталитическая активность

## THE EFFECT OF THE SURFACE MODIFICATION METHOD ON THE KINETIC PROPERTIES OF THE WATERPROOF HYDROGEN COMBUSTION Pt-CATALYST

Sidoranova E.A., Ivanova N.A., Ivanov P.I., Pak Yu.S

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

*The use of heat-resistant waterproof catalysts makes it possible to carry out the process of hydrogen combustion at operating temperatures below 90 °C. The effect of the surface modification method on the kinetic properties of waterproof Pt-catalyst based on a modified inorganic matrix has been studied. All samples were synthesized and studied under identical conditions, which makes it possible to distinguished the effect of the surface modified layer on the kinetic properties of the samples.*

**Keywords:** surface modification, waterproof catalysts, modification methods, catalytic activity

Применение в процессе окисления водорода каталитических аппаратов с прямым контактом теплоносителя – воды и каталитического слоя в значительной степени повышает эффективность отвода реакционного тепла от зерен катализатора. Однако в данном случае необходимо применение гидрофобных катализаторов, активные центры которых защищены от образования на их поверхности пленки воды. В качестве носителя целесообразно применение неорганической матрицы, стабильной при температурах более 500 °С, однако необходима модификация подложки с целью придания ее поверхности гидрофобных свойств. Модифицирование неорганической матрицы оказывает влияние не только на физико-химические и структурные свойства носителя, но и на кинетические свойства синтезируемых на ее основе катализаторов окисления водорода.

### Модифицирование носителя. Синтез и изучение образцов катализаторов.

Для формирования гидрофобного слоя на поверхности неорганического носителя, а именно,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , были использованы два модификатора: гидрофобные частицы кремнезема и эмульсии на основе силоксанов, а также комбинирование двух вышеописанных компонентов. Выбор модификаторов и методика модификации основаны

на результатах, полученных авторами в работах [1,2]. В процессе исследований на поверхности носителя был сформирован модифицированный слой. Модифицированные образцы были исследованы. Основные свойства модифицированных образцов носителя представлены в таблице 1.

Образование приповерхностного модифицированного слоя практически не влияет на структурные свойства носителя, за исключением комбинированного образца. В данном случае сочетание двух компонентов приводит к утолщению модифицированного слоя и уменьшению пористости и удельной поверхности пор. Отметим, что гидрофобность и термостойкость более выражены у образцов мод.2 и мод.3 (таблица 1). Все образцы были изучены методами сканирующей электронной микроскопии, полученные снимки внешней поверхности представлены на рисунке 1.

На представленных на рисунке 1 снимках, отчетливо виден сформированный приповерхностный модифицированный слой. Для мод.1 наблюдается сглаживание рельефа поверхности пленкой органического соединения, для мод. 2 ярко выражен микрорельеф, образованный частицами  $SiO_2$ , мод.3 представляет собой комбинирование двух компонентов.

Таблица 1. Основные физико-химические и структурные свойства образцов носителя на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 

Характеристика	Исходный	Мод.1	Мод.2	Мод.3
Модификатор	отсутствует	эмульсия	частицы	комбинированный
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	200±10	198±10	200±10	195±10
$\gamma, \text{г}/\text{см}^3$	0,6±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	0,7±0,1
Пористость, $\text{см}^3/\text{г}$	0,7±0,05	0,65±0,05	0,68±0,05	0,61±0,05
Средний диаметр пор, нм	11,0±0,5	10,5±0,5	11±0,5	9,5±0,5
Угол смачивания, °	<90	130±5	145±5	145±5
Термостойкость (модифицированного слоя), °С	500-600	≥300-350	≥450	≥450

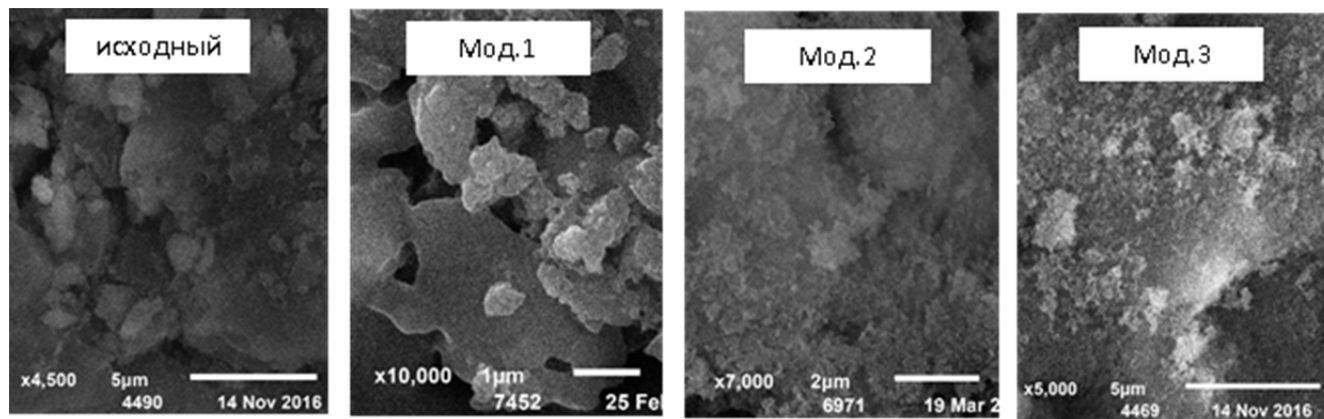


Рисунок 1. Снимки внешней поверхности модифицированных образцов носителя

На основе модифицированных носителей были синтезированы Pt-катализаторы, причем массовое содержание активного металла одинаково для всех образцов и составляет 0,5 масс. %. Полученные образцы катализаторов были изучены, определен элементный состав их внешней и внутренней поверхности, результаты которого представлены на рисунке 2 (а-внешняя поверхность, б – внутренняя поверхность).

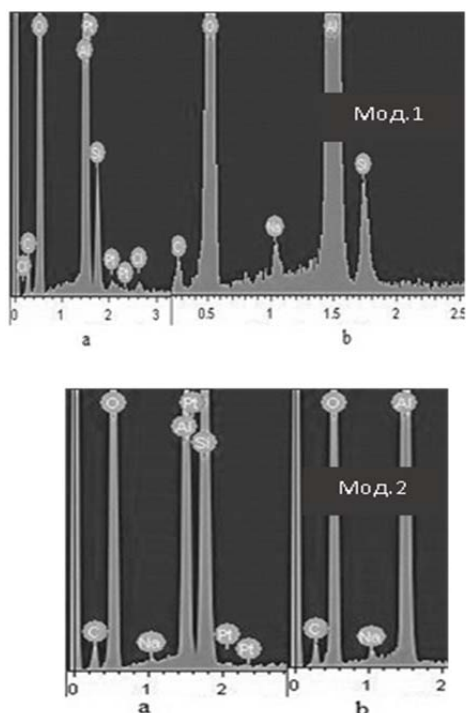


Рисунок 2. Элементный анализ образцов катализаторов на основе модифицированных носителей.

В спектрах для мод.1 пики кремния присутствуют как на внешней, так и на внутренней поверхности, что свидетельствует о полной объемной пропитке образца при модификации эмульсией. Пик платины наблюдается исключительно на внешней поверхности. Пик кремния на внешней поверхности для мод. 2 говорит о том, что модификация частицами кремнезема происходит только на поверхности, что связано с недостаточным размером пор для диффузии частиц внутрь носителя (отсутствие пика кремния на внутренней поверхности). Пики платины также наблюдаются исключительно на внешней поверхности. Логично предположить, что для комбинированных образцов мод. 3 наблюдается картина, аналогичная мод. 2. Таким образом синтезированные образцы представляют собой катализаторы, активные центры которых распределены в приповерхностном слое конечной толщины.

Определение константы скорости реакции окисления микроконцентраций водорода проводилось в проточном реакторе в газовой фазе. Все результаты были получены в идентичных условиях: поток воздуха составлял  $2 \text{ нм}^3/\text{ч}$ , навеска катализатора равна 20 мг, диапазон измеряемых концентраций водорода во входящем потоке 0-600 ppm, температурный диапазон измерений составляет 30 – 90 °С. Результаты проведенных измерений для всех синтезированных образцов катализатора представлены в таблице 2.

Таблица 2. Кинетические характеристики синтезированных катализаторов

Наименование	Модификатор	Степень конверсии, F			Константа скорости реакции окисления, K			Наблюдаемая энергия активации, E <sub>A</sub> , кДж/моль
		40°C	60°C	90°C	40°C	60°C	90°C	
WP-PAL-5-T	эмульсия	0,043	0,158	0,358	1,4	5,7	16,1	43,0
WPS-PAL-5-T	частицы	0,123	0,221	0,421	4,5	9,7	22,8	44,0
WPC-PAL-5-T	комбинированный	0,095	0,187	0,444	3,1	6,9	20,8	41,3

В таблице 2 в названии катализатора указан метод модификации поверхности (S – модификация частицами гидрофобного кремнезема; C – обработка сочетанием двух модификаторов), процентное содержание платины на поверхности (5 – массовое содержание платины равно 0,5 масс. %), а также используемая подложка (в данном случае носитель марки трилистник Т).

По данным таблицы 2 видно, что с ростом температуры возрастает степень конверсии и скорость реакции окисления микроконцентраций водорода, причем повышение температуры на 20 °С приводит к увеличению этих параметров более чем в два раза. При дальнейшем увеличении температуры скорость возрастания этих двух параметров будет расти значительно. При низких температурах каталитическая активность больше у образца, модифицированного частицами кремнезема, скорость увеличения параметров больше у образца, модифицированного комбинированным методом. Низкие значения каталитической активности для катализаторов, поверхность которых модифицирована гидрофобной полимерной пленкой, связана с диффузионными затруднениями при проникновении реакционных газов к активным центрам катализатора в процессе окисления водорода. С ростом температуры скорость диффузии также увеличивается, что в некоторой степени сокращает различия в скоростях реакции для всех катализаторов. Подобное диффузионное затруднение наблюдается также для комбинированных образцов, однако в данном случае положительный вклад вносит предварительное создание развитого нанорельефа гидрофобных частиц кремнезема на поверхности подложки.

Наблюдаемая энергия активации лежит в интервале от 40 до 45 кДж/моль. В данном случае метод модификации не будет оказывать значительного влияния на наблюдаемую энергию активации образцов катализаторов. Максимальное значение энергии активации для образца WPS-PAL-5-T в сочетании максимальными значениями скоростей реакции окисления для данных образцов говорит о минимизации влияния модифицированного слоя на процесс диффузии

реакционных газов в поры неорганической матрицы, что делает применение данного катализатора наиболее привлекательным.

#### Заключение

В ходе работы было определено влияние вида модификатора и способа модификации поверхности неорганической матрицы на кинетические свойства образцов катализатора. Показано, что для образца WPS-PAL-5-T значения скорости реакции окисления и наблюдаемой энергии активации максимально, что говорит об отсутствии значительного вклада образованного модифицированного слоя в процесс диффузионного торможения в реакции окисления водорода. Однако необходимость закрепления частиц кремнезема на поверхности во избежание старения модифицированного слоя делает также привлекательным применение комбинированных образцов WPC-PAL-5-T.

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере договор код 0020605, конкурс УМНИК 15-12.*

*Авторы выражают благодарность ЦКП РХТУ имени Д.И. Менделеева за проведенные исследования физико-химических и структурных свойств образцов носителей и катализаторов.*

#### Список литературы

1. Иванова Н.А. Разработка гидрофобного катализатора для реакции низкотемпературного окисления водорода/ Иванова Н.А., Пак Ю.С.// Сборник докладов Десятой международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова. -2015.-с.8-19
2. Иванова Н.А. Модификация поверхности неорганических носителей для катализаторов окисления водорода/ Иванова Н.А., Сидорова Е.А., Морозова М.А., Пак Ю.С.// Сборник аннотаций Четырнадцатой курчатовской молодежной научной школы. -2016.-с.51
3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение //Успехи химии. – 2008. – 77(7). – С. 619-638.

УДК 54.027: 544.723: 544.47: 546.59

Орлов М.О., Свержевский Р.В., Одинцов А.А., Боева О.А.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, НАНЕСЁННЫЕ НА ОКСИД ТИТАНА, В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА

**Орлов Максим Олегович**, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии;  
**Свержевский Роман Викторович**, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

**Одинцов Александр Андреевич**, ведущий инженер кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: [AlexanderOdintsov@yandex.ru](mailto:AlexanderOdintsov@yandex.ru);

**Боева Ольга Анатольевна**, к.х.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Исследование свойств наночастиц является актуальным и приоритетным направлением в различных областях науки и техники. Наночастицы металлов относятся к перспективным каталитическим системам многих химических процессов. В работе изучены адсорбционные и каталитические свойства наночастиц золота размером 14.4 нм, нанесённых на оксид титана, взятого в качестве носителя. Наночастицы золота способны адсорбировать молекулярный водород и проявлять каталитическую активность в реакциях  $H_2$ - $D_2$  обмена и орто-пара конверсии протия.*

**Ключевые слова:** золото, наночастицы, изотопный обмен, адсорбция водорода, каталитическая активность.

## THE CATALYTIC PROPERTIES OF GOLD NANOPARTICLES DEPOSITED ON TITANIUM DIOXIDE IN REACTIONS INVOLVING HYDROGEN

Orlov M.O., Sverzhevsky R.V., Odintsov A.A., Boeva O.A.

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

*The study of the properties of nanoparticles is relevant and a priority in various fields of science and technology. Nanoparticles of metals are promising catalytic systems of many chemical processes. Adsorption and catalytic properties of gold nanoparticles with size 14.4 nm deposited on titanium dioxide, used as support, studied in this paper. Gold nanoparticles capable of adsorbing molecular hydrogen and able to show catalytic activity in  $H_2$ - $D_2$  exchange reaction and ortho-para protium conversion reaction.*

**Keywords:** gold, nanoparticles, isotope exchange, hydrogen adsorption, catalytic activity.

Золото является химически инертным металлом и не проявляет каталитической активности в реакциях с участием молекулярного водорода при температурах ниже 100 °С. Однако при переходе в наноразмерное состояние оно обнаруживает способность катализировать многие реакции [1, 2]. Каталитическая активность зависит от размера наночастиц, их структуры, а также от взаимодействия частиц с носителем. Поэтому изучение влияния природы носителя на активность каталитической системы на основе наночастиц золота является актуальной и сложной задачей.

Цель работы: изучение влияния на каталитические свойства способа получения композитной системы, состоящей из наночастиц золота и оксида титана, и выявление влияния природы носителя (оксид титана и оксид алюминия) на свойства наночастиц.

Синтез каталитических композитных систем проведён двумя способами:

- совместное осаждение  $TiO_2$  и восстанавливаемых золотых частиц (1);
- пропитка  $TiO_2$  коллоидным раствором, содержащим наночастицы Au размером 14.4 нм (2).

Первый синтез проведён в институте органической химии (ИОХ) им. Н.Д. Зелинского РАН по следующей методике. Носитель  $TiO_2$  в виде порошка суспензирован в необходимом количестве дистиллированной воды при интенсивном перемешивании при нагревании до 80 °С. К нему при перемешивании добавлен требуемый объём

раствора тетрахлорозолотой кислоты ( $HAuCl_4$ ) и через 10-15 минут внесён 0.05 М раствор мочевины. Перемешивание велось в течение 2-х часов при 80 °С. Далее раствор охлаждён до комнатной температуры, при этом наблюдалось отстаивание осадка. Осадок отделён от раствора центрифугированием (5000 оборотов/мин) в течение 15 минут, промыт дистиллированной водой для удаления ионов хлора, просушен под вакуумом при 40 °С и подвергнут конвекционной сушке при 60 °С.

Во втором способе синтеза наночастицы золота, размером 14.4 нм, получены в коллоидных системах восстановлением ионов золота (раствор  $AuCl_3$ ) цитратным методом. Частицы нанесены методом пропитки на оксид титана, взятый в виде модификации анатаз с тетрагональной сингонией. За осаждением частиц следили по спектрам оптического поглощения.

Полученные двумя способами композитные каталитические системы прогреты на воздухе при температуре 300 °С в течение 3-х часов, а затем загружены в реактор установки для исследований каталитической активности и прогреты в вакууме при 350 °С в течение 3-х часов.

Поверхность наночастиц металла в каталитической системе (активная поверхность) чаще всего определяется по низкотемпературной адсорбции водорода. В наших экспериментах поверхность наночастиц определить по адсорбции водорода при -196 °С не удалось, так как на изотермах адсорбции водорода

не наблюдалось ярко выраженного плато, которое принимается в расчётах поверхности за монослой хемосорбированного водорода (рис. 1). Такое поведение может быть объяснено как физической адсорбцией на оксиде титана, так и спилловер-водородом, который адсорбируется на наночастицах золота, уходит на оксид титана, поэтому монослойного покрытия не наблюдается. Плато на изотерме адсорбции определено условно по экстраполяции кривой в область высоких давлений.

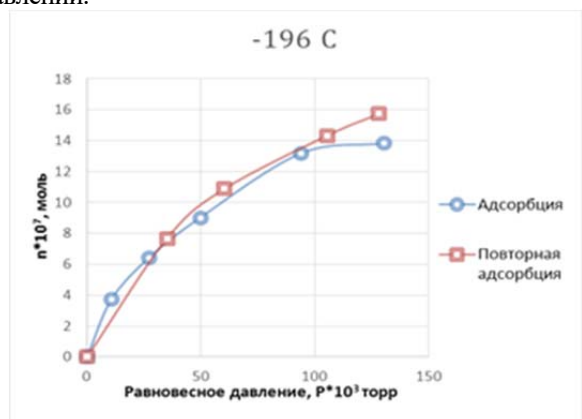
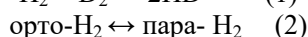
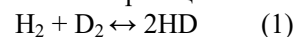


Рис. 1. Изотермы адсорбции водорода при  $T = -196$  °C на  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (совместное осаждение)

Каталитические свойства систем  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  изучены в отношении 2-х реакций:



Реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода исследована статическим методом при  $P = 0.5$  Торр смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  в интервале температур  $-196$ – $320$  °C. Реакция орто-пара конверсии протия проводилась при давлении 0.5 Торр и при температурах  $-196$  °C и  $-163$  °C.

Результаты исследований представлены на рис. 2 в виде аррениусовских зависимостей удельной каталитической активности, отнесённой к массе навески, от обратной температуры.

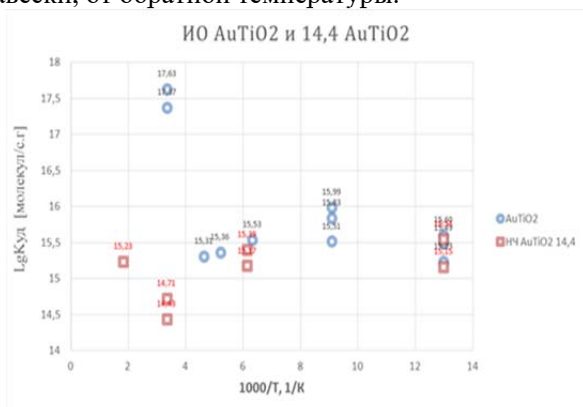


Рис. 2. Сравнение значений удельной каталитической активности в реакции дейтеро-водородного обмена образцов, полученных разными методами: совместное осаждение (круглые точки) и нанесение наночастиц Au на  $\text{TiO}_2$  методом пропитки (квадратные точки)

Образцы наночастиц золота, полученные разными методами, проявили одинаковую каталитическую активность в реакции изотопного обмена водорода в интервале температур от  $-196$  до  $-70$  °C с энергией активации реакции, близкой к нулю. Выше  $-70$  °C наблюдается различие в характере аррениусовской

зависимости. Для совместно осаждённых частиц золота и оксида титана при переходе в область положительных температур резко увеличивается активность и энергия активации реакции становится равной  $\sim 33$  кДж/моль, что свидетельствует о смене механизма протекания реакции при переходе к высоким температурам.

Для выявления влияния природы носителя на каталитические свойства наночастиц золота одного размера (14.4 нм) проведено сравнение значений удельной каталитической активности, рассчитанной на массу носителя - оксида алюминия и оксида титана (рис. 3). Образцы получены по одной методике – методом пропитки носителя раствором наночастиц золота.

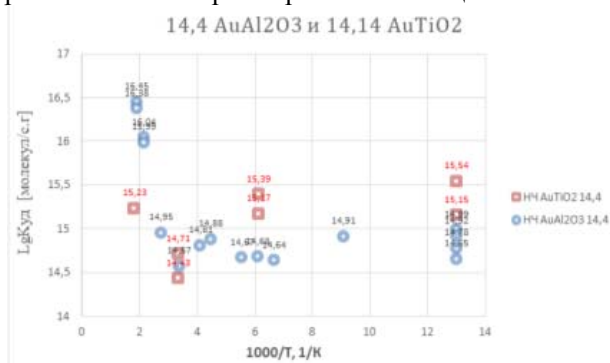


Рис. 3. Сравнение значений удельной каталитической активности в реакции дейтеро-водородного обмена образцов, полученных нанесением наночастиц золота размером 14.4 нм на  $\text{TiO}_2$  (квадратные точки) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (круглые точки)

Каталитические свойства наночастиц золота размером 14.4 нм не существенно зависят от природы носителя. При температурах  $-196$  °C и  $-110$  °C активность каталитической системы  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  превышает активность  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в среднем на полпорядка.

Исследования каталитической активности систем  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  и  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (14.4 нм) в реакции орто-пара конверсии протия показали, что активность образцов в конверсии более чем на порядок выше, чем в реакции изотопного обмена, что объясняется различием механизмов протекания реакций. Сопоставляя активности систем между собой в реакции орто-пара конверсии, выявлено, что они имеют практически одинаковые значения между собой, т.е. влияния природы носителя на свойства наночастиц золота также не наблюдается. Образец, полученных совместным осаждением Au и  $\text{TiO}_2$ , в отличие от первых двух проявил меньшую активность в реакции конверсии водорода.

Вывод: Полученные каталитические системы на основе наночастиц золота, нанесённые на оксиды титана и алюминия, являются активными в реакции орто-пара конверсии протия в области низких температур, а также проявляют активность в реакции изотопного обмена в широком интервале отрицательных и положительных температур. При низкотемпературной адсорбции водорода на исследованных системах не наблюдалось монослойного покрытия.

#### Список литературы

1. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T. et. al. // J. Catal. 1989. V. 115. P. 301.
2. Zhang, Y., Cui, X., Shi, F., Deng, Y. // Chem. Rev. 2012, 112, 2467.



УДК 54.027: 544.723: 544.47: 546.59

Свержевский Р.В., Орлов М.О., Одинцов А.А., Боева О.А.

## ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ОКСИДА ГАДОЛИНИЯ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ОКСИДЕ ГАДОЛИНИЯ

**Свержевский Роман Викторович**, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

**Орлов Максим Олегович**, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

**Одинцов Александр Андреевич**, ведущий инженер кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: [AlexanderOdintsov@yandex.ru](mailto:AlexanderOdintsov@yandex.ru);

**Боева Ольга Анатольевна**, к.х.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Исследованы адсорбционные и каталитические свойства наночастиц золота, нанесённых на оксид гадолиния, и чистого носителя  $Gd_2O_3$ . Показано, что при наложении магнитного поля в 0.5 Тл появляется адсорбция водорода на оксиде гадолиния, а на композитной системе  $Au/Gd_2O_3$  первичная адсорбция увеличивается в 2 раза. Магнитное поле оказывает влияние на скорость протекания реакции орто-пара конверсии против на изученных объектах.*

**Ключевые слова:** магнетизм, золото, наночастицы, орто-пара конверсия водорода, адсорбция водорода, каталитическая активность, оксид гадолиния

## MAGNETIC FIELD INFLUENCE ON ADSORPTION AND CATALYTIC ACTIVITY OF GADOLINIUM OXIDE AND GOLD NANOPARTICLES DEPOSITED ON GADOLINIUM OXIDE

Sverzhovsky R.V., Orlov M.O., Odintsov A.A., Boeva O.A.

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

*The adsorption and catalytic properties of gold nanoparticles deposited on gadolinium oxide, and clean adsorbent gadolinium oxide investigated. It is shown, that applying a magnetic field about 0.5 Tesla hydrogen adsorption appears on gadolinium oxide, and primary adsorption on composite system of  $Au/Gd_2O_3$  increased by 2 times. A magnetic field influence to speed of reaction of ortho-para protium conversion for studied objects.*

**Keywords:** magnetism, gold, nanoparticles, ortho-para hydrogen conversion, hydrogen adsorption, catalytic activity, gadolinium oxide

Цель: изучение влияния магнитного поля на адсорбционные и каталитические свойства наночастиц золота, нанесенных на подложку из оксида гадолиния.

Золото является инертным металлом и не проявляет никаких магнитных и каталитических свойств в виде массивного металла при нормальных условиях. Однако при уменьшении до наноразмеров частицы золота начинают проявлять магнитные и каталитические свойства [1]. В наших экспериментах исследовались адсорбционные свойства и каталитическая активность в реакции орто-пара конверсии водорода на наночастицах золота размером 14.4 нм. В качестве носителя активного компонента выбран оксид гадолиния, т.к. данный металл и его оксид обладают огромным магнитным моментом, примерно 8 магнетонов Бора.

Прежде чем проводить эксперименты с золотом, было принято решение провести ряд "холостых" исследований с чистой подложкой из оксида гадолиния. В исследованиях использовался  $Gd_2O_3$  в виде частиц диаметром 0.35-0.5 мкм, полученных с помощью измельчения прессованного порошка с

последующим просеиванием через сита с заданными диаметрами. Перед исследованиями  $Gd_2O_3$  прокаливается при 300 °С на воздухе, а затем при той же температуре в вакууме  $\sim 10^{-6}$  Торр в течение 3-х часов.

Исследования адсорбции водорода на оксиде гадолиния показали, что водород как при низких температурах (-196 °С, -163 °С), так и при комнатной температуре (23 °С) не адсорбируется (рис. 1).

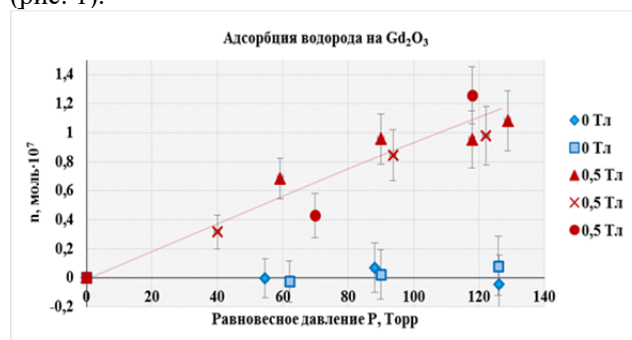


Рис. 1. Адсорбция водорода на оксиде гадолиния при температуре -196 °С с приложенным магнитным полем и в его отсутствии

При внесении образца в магнитное поле наблюдается распределение частиц носителя вдоль силовых линий магнитного поля, и вместо «кучки» порошка на дне реактора видно его распределение по стенкам (рис.2) реактора на высоте, где располагаются магниты. В работе использованы четыре круглых неодимовых магнита с общей величиной магнитного поля внутри кольца 0.5 тесла.

На порошке  $Gd_2O_3$  при наложении магнитного поля появляется адсорбция водорода при  $-196\text{ }^{\circ}C$  (рис. 1). При соударении с поверхностью  $Gd_2O_3$  часть молекул газа задерживается на поверхности на некоторое время, определяемое интенсивностью поверхностного силового поля. Область действия поверхностных сил имеет размеры порядка  $10^{-8}$  см, т.е. меньше, чем диаметр адсорбируемой молекулы.



Рис. 2. Образец порошка оксида гадолиния в реакторе без магнитного поля (а) и при внесении его в магнитное поле неодимовых магнитов (б, в)

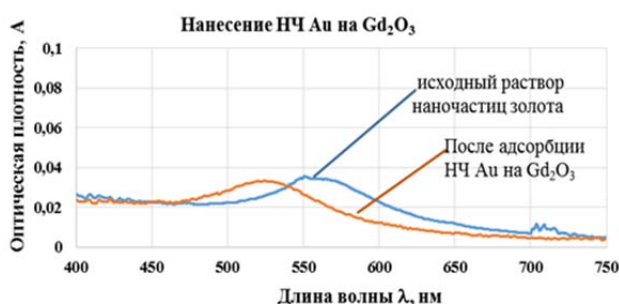


Рис. 3. Спектры поглощения раствора наночастиц золота до и после нанесения на оксид гадолиния

При изучении адсорбции водорода на системе  $Au/Gd_2O_3$  в отличие от чистого носителя адсорбция наблюдалась и при  $-196\text{ }^{\circ}C$ , и при  $-163\text{ }^{\circ}C$ . При наложении магнитного поля количество молей водорода, адсорбированного в монослое, увеличивается в среднем в  $1.5\div 2$  раза.

При изучении каталитической активности образцов  $Au/Gd_2O_3$  и  $Gd_2O_3$  показано, что они являются активными катализаторами реакции орто-пара конверсии протия. При наложении магнитного поля активность обеих систем увеличивается. Причина повышения скорости протекания реакции может быть объяснена двумя вариантами. Во-первых, как показали исследования низкотемпературной адсорбции водорода, при наложении магнитного поля увеличивается

Поэтому обычно распространение физической адсорбции ограничивается мономолекулярным слоем газа. Под действием магнитного поля может также наблюдаться поляризация молекулы водорода, что также может сказываться на адсорбционной способности.

Композитная система на основе наночастиц золота и оксида гадолиния получена пропиткой порошка  $Gd_2O_3$  коллоидным раствором, содержащим наночастицы золота размером 14.4 нм, полученные цитратным восстановлением. Процесс нанесения частиц контролировался спектрофотометрически (рис. 3) в течение 7 дней. На основании результатов анализа был сделан вывод об окончании процесса осаждения наночастиц золота из раствора на подложку.

количество адсорбированного протия, т.е. увеличивается количество активных центров на поверхности катализатора. Во-вторых, реакция орто-пара конверсии протия описывается магнитным механизмом, поэтому наложение магнитного поля, вероятно, усиливает магнитные свойства, что и приводит к увеличению скорости протекания реакции.

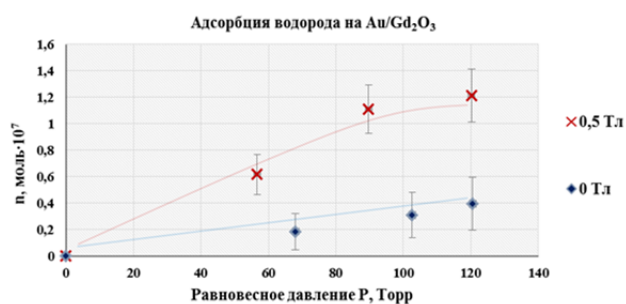


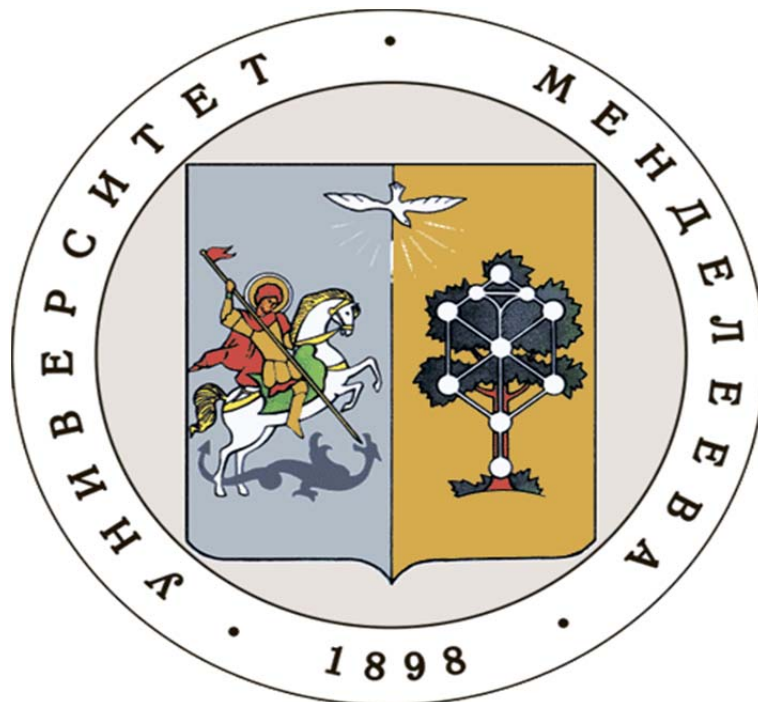
Рис. 4. Адсорбция водорода на  $Au/Gd_2O_3$  при  $-196\text{ }^{\circ}C$  с приложенным магнитным полем и в его отсутствии

#### Список литературы

1. Gareth L. Nealon, Bertrand Donnio, Romain Greget, Jean-Paul Kappler, Emmanuel Terazzi and Jean-Louis Gallani. Magnetism in gold nanoparticles. // *Nanoscale*. 2012, 4, 5244.



**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



**Федерального государственного  
учреждения культуры "Политехнический  
музей"**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXI**

**№ 10 (191) 2017**

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.