

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

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

**Том XXX**

**№ 6**

Москва  
2016



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 XXX,  
У78 № 6 (175). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 118 с.

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

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2016», XXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», 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, 2016



# Содержание

## *Инженерная физическая химия (радиационная химия, химия и технология изотопов и редких элементов)*

Поляков С.А., Гусаков А.А., Абашев Л.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И. <b>ХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV) В КАРБОНАТНО-ФТОРИДНЫХ СРЕДАХ</b>	8
Абашев Л.М., Поляков С.А., Бояринцев А.В., Степанов С.И. <b>КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV) ВО ФТОРИД ЦЕРИЯ(IV)</b>	11
Чурбанов С.Н., Вольф А.С., Бояринцев А.В., Степанов С.И. <b>ХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV) В КАРБОНАТНО-ПЕРОКСИДНЫХ СРЕДАХ</b>	14
Чурбанов С.Н., Абашев Л.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И. <b>КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV) В ПЕРОКСИД ЦЕРИЯ(IV)</b>	17
Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо, Мин Зин У <b>КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ <math>K_2ZrF_6</math> В ГИДРОКСИД ЦИРКОНИЯ</b>	19
Поленов Г.Д., Хаустов С.А., Чижевская С.В., Жуков А.В., Клименко О.М. <b>КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА С МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫМ КВАРЦЕМ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ</b>	22
Плетюхина Ю.В., Савельев Н.С., Шулин С.С., Чижевская С.В., Галиева Ж.Н. <b>РЕЭКСТРАКЦИЯ СУММЫ РЗЭ И ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЗЭ СРЕДНЕЙ ГРУППЫ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ СМЕСИ ЭКСТРАГЕНТОВ (30%СУАНЕХ-572 + 10%ТБФ)</b>	25
Корнев П.В., Жуков А.В., Чижевская С.В., Гасанов А.А. <b>СИНТЕЗ <math>Li_4Ti_5O_{12}</math>, ДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДОМ</b>	28
Арзманова А.Б., Данилова Е.А., Чижевская С.В., Жуков А.В. <b>ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И ЕВРОПИЯ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ</b>	31
Жуков А.В., Бабенко А.С., Чижевская С.В., Нагубнева М.И., Попова Н.А. <b>СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА</b>	33

Пьяе Пьо Аунг, Веселова О.А., Вей Мое Аунг, Трошкина И.Д. <b>СОРБЦИЯ ЦЕРИЯ И СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ИХ ОСНОВЕ</b>	36
Печень В.А., Ванин И.А., Веселова О.А., Трошкина И.Д. <b>ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ИМПРЕГНАТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ТРИАЛКИЛАМИН</b>	38
Грехов А.П., Пьяе Пьо Аунг, Вей Мое Аунг, Трошкина И.Д. <b>ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ИМПРЕГНАТАМИ НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ</b>	41
Ванин И.А., Чернышов С.В., Обручникова Я.А., Трошкина И.Д. <b>ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ</b>	44
Масленникова Л.С., Мищенко М.В., Синегрибова О.А. <b>ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ «СЛАБОКИСЛЫЙ РАСТВОР НИТРАТА LN - ТЕХНИЧЕСКАЯ Д2ЭГФК - АЛИФАТИЧЕСКИЙ РАЗБАВИТЕЛЬ»</b>	46
Льу Шон Тунг, Сиротин С.И., Раков Э.Г. <b>ИЗУЧЕНИЕ КОЛОНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ ЦЕРИЯ(III) ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	49
Бомчук А.Ю., Обручиков А.В. <b>ПОИСК СПОСОБА СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА</b>	51
Захарченко Е.А., Захарова А.А., Тюпина Е.А. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НА ПРИМЕРЕ ЛАНТАНА</b>	54
Кондрашова А.А., Андриющенко Н.Д., Захарова Е.В., Тюпина Е.А. <b>СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АПАТИТА И ВЕРМИКУЛИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДАМ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ</b>	56
Ермаков В.И., Лищенко А.С., Танасюк Д.А. <b>ВНУТРЕННИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В РАСТВОРАХ ВОДА–ДИОКСАН, ВОДА–АЦЕТОНИТРИЛ ХЛОРИД МАРГАНЦА (II)</b>	59
Шестаков И.А., Мариянац А.О., Горшкова О.С., Йе Ко Ко Хтун, Сазонов А.Б. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОВ</b>	62

- Щербатова Е.В., Скрипкин К.С., Чекмарь Д.В., Ревина А.А., Магомедбеков Э.П.  
**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Fe/Ni** 65
- Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л.  
**ДЕПРОТИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛОВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА ФГУП «ПО «МАЯК» МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ ПОД ВАКУУМОМ** 68
- Селиваненко И.Л., Разумовский Г.Н., Тюрин С.С.  
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФРЕОНОВОГО ТЕПЛООВОГО НАСОСА ДЛЯ РЕКУПЕРАЦИИ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ ПОД ВАКУУМОМ** 71
- Тхет Мьйо Аунг, Мосеев П.С.  
**РЕКТИФИКАЦИЯ ВОДЫ В ЗАТОПЛЕННОМ СЛОЕ НЕРЕГУЛЯРНЫХ И РЕГУЛЯРНЫХ НАСАДОК** 74
- Мосеев П.С., Селиваненко О.И., Селиваненко И.Л.  
**ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ НА МОДЕЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ - ВОДА** 77
- Мосеева В.С., Иванова А.С., Букин А.Н., Марунич С.А.  
**ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕЛИЯ ЦЕНОСФЕРАМИ ИЗ МОДЕЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ** 80
- Мошняга А.В., Хорошилов А.В., Селиванова Д.И., Семяшкин М.П.  
**КОНВЕРСИЯ ЗАКИСИ АЗОТА В МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АЗОТ ДЛЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА АЗОТА** 83
- Иванов П.И., Хорошилов А.В., Гарипова Л.Х., Маковеева К.А.  
**КОНТРОЛЬ МИКРОСОДЕРЖАНИЯ БОРА В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ** 86
- Иванов П.И., Хорошилов А.В., Маковеева К.А., Гарипова Л.Х.  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕЙТЕРИЯ В ХЛОРОФОРМЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ** 89
- Чеботов А.Ю., Соловьева М.Н., Растунова И.Л.  
**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД В КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ МЕМБРАННОГО ТИПА С ТРУБЧАТЫМИ МЕМБРАНАМИ** 92
- Иванова Н.А., Рябов И.В., Морозова М.А.  
**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРОФОБНОГО РТ-КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА** 95

Одинцов А.А., Шепелева М.С., Боева О.А.	
<b>КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА РАЗМЕРОМ 14.4 НМ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОРТОПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ</b>	98
Скрипкин К.С., Ранабхат К., Касаткин В.Э., Ревина А.А.	
<b>ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Fe, Ni И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Fe/Ni НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ</b>	101
Ревина А.А., Павлов Ю.С.	
<b>ПРЯМОЕ РАДИАЦИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ</b>	104
Винокуров С.Е., Куликова С.А., Громяк И.Н.	
<b>ХИМИЧЕСКАЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНЫХ КОМПАУНДОВ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ СРЕДНЕАКТИВНЫХ ОТХОДОВ</b>	106
Куликова С.А., Винокуров С.Е.	
<b>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ</b>	109
Данилов С.С., Винокуров С.Е., Стефановский С.В., Жилкина А.В.	
<b>ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАТРИЙ-АЛЮМО(ЖЕЛЕЗО)-ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИНИДЫ В ВЕСОВЫХ КОЛИЧЕСТВАХ</b>	111
Балановский Н.В., Мятковская О.Н.	
<b>ИНТЕРСЕТЧАТЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ</b>	113
Балановский Н.В., Трошкина И.Д., Ванин И.А.	
<b>ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛЬНООСНОВНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ УРАНА</b>	115



**Инженерная физическая химия  
(радиационная химия,  
химия и технология изотопов  
и редких элементов)**

УДК 66.061.16

С.А. Поляков, А.А. Гусаков, Л.М. Абашев, А. В. Бояринцев, С. И. Степанов\*

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

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

**ХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV) В КАРБОНАТНО-ФТОРИДНЫХ СРЕДАХ**

Рассмотрена химия растворения  $\text{CeO}_2$  в растворах  $\text{Me}_2\text{CO}_3 - \text{MeF}$ , где  $\text{Me} = \text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Показано, что в присутствии 1,0 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  для системы  $\text{CeO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}_2$ , степень растворения  $\text{CeO}_2$  не превышает 1 масс. %. Предложен вариант перевода  $\text{CeO}_2$  в карбонатный раствор через стадию конверсии в фторид церия(IV), в результате которого степень перевода  $\text{CeO}_2$  в карбонатный раствор возрастает благодаря образованию смешанных карбонатно-фторидных соединений  $\text{Ce(IV)}$ .

**Ключевые слова:** оксид церия(IV); фторид церия(IV); фторид церия(III); твердофазная конверсия.

Одним из вариантов перевода диоксида плутония в раствор при карбонатной переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в КАРБЭКС-процессе [1], может быть твердофазная конверсия диоксида плутония в тетрафторид плутония с последующим его растворением в растворах карбонатов щелочных металлов или аммония.

Кроме того, известно, что при газотрифторидной технологии (ГФТ) переработки (ОЯТ), часть плутония, урана, а также продукты деления (ПД) и компоненты захваченной топливом части циркониевой оболочки твэлов в виде нелетучих фторидов концентрируются в огарках фторирования. Карбонатная переработка фторидных огарков в соответствии с концепцией КАРБОФТОРЭКС-процесса [2], приводит к образованию карбонатно-щелочных растворов, содержащих уран, плутоний и некоторые ПД в виде карбонатных и фторидно-карбонатных соединений. В соответствии с литературными данными [3], диоксид церия может быть использован в качестве имитатора диоксида плутония. Следует отметить, что химия фторидно-карбонатных растворов церия(IV) и плутония(IV) в настоящее время практически не изучена.

Целью настоящей работы явилось исследование химии процесса растворения диоксида церия, как имитатора диоксида плутония, и его продуктов конверсии в присутствии фтористоводородной кислоты в водных карбонатных и фторидно-карбонатных растворах.

Оксид церия(IV) получали при термоллизе кристаллического оксалата церия при температуре 1000°C в течение 2 ч., состав конечного продукта подтвержден методом РФА, карта JCPDS № 43-1002. Удельная поверхность - 2,3 м<sup>2</sup>/г. Гранулометрический состав: 21%-12мкм, 26%-11мкм, 41%-10мкм, 2%-6мкм, 10%-осколки. Кинетические эксперименты проводили в термостатированной ячейке в которую помещали фторопластовый стакан. Конверсию проводили с использованием фтористоводородной кислоты квалификации «х.ч.».

Из предварительных экспериментов по растворению  $\text{CeO}_2$  в растворах  $\text{Me}_2\text{CO}_3 - \text{MeF}$ , где  $\text{Me} = \text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в интервале температур 25÷70°C, было установлено, что диоксид церия не растворим в подобных условиях.

В присутствии комплексообразующих реагентов  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$  (Трилон Б) и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в интервале концентрации 0,1÷0,25 моль/л и 0,5÷1,5 моль/л соответственно,  $\text{CeO}_2$  так же не растворим.

При переходе к системе  $\text{CeO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}_2$ , было установлено, что в области концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  равной 1,0 М, максимально достигаемая концентрация церия в карбонатном растворе за 60 мин., составила 0,01 г/л, что соответствует степени перехода  $\text{CeO}_2$  в раствор менее 1 масс. %.

При исследовании процесса твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  во фторид в водных растворах HF, основным продуктом, в соответствии с РФА, являлся тетрафторид церия состава -  $\text{CeF}_4 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$  (карта JCPDS № 18-0323), кроме того в продукте была идентифицирована фаза -  $\text{CeF}_3$  (карта JCPDS № 08-0045). Во всех случаях, так же наблюдали фазу  $\text{CeO}_2$  (карта JCPDS № 43-1002). Образование в качестве одного из продуктов  $\text{CeF}_3$ , может быть объяснено восстановлением  $\text{Ce(IV)}$  до  $\text{Ce(III)}$  кислородом воды в кислой среде, стандартный потенциал такой реакции равен +1,293 В [4]. Далее  $\text{Ce(III)}$  взаимодействует с HF с образованием  $\text{CeF}_3$ . В первом приближении при анализе результатов РФА, можно говорить, что выход  $\text{CeF}_3$  по сравнению с  $\text{CeF}_4$  составил ~10-15 масс. %.

В ходе эксперимента было установлено, что на величину степени конверсии  $\alpha(\text{CeO}_2)$  оказывает влияние повышение концентрации HF, температуры, соотношения Ж:Т в пользу жидкой фазы. В свою очередь степень перевода церия из продуктов конверсии при растворении в карбонатном или карбонатно-фторидном растворе, напрямую связана с величиной степени конверсии  $\text{CeO}_2$  в фторид. Т.е. если на стадии твердофазной конверсии оксида церия в фторид, была достигнута степень конверсии более 99 масс. %, то с уверенностью можно говорить, что весь конвертированный продукт будет

переведен в карбонатно-фторидный раствор на следующей операции растворения.

На рис.1 представлены кинетические кривые растворения продуктов конверсии, полученных при различных условиях и режимах проведения процесса. Ступенчатый характер кривых обусловлен остановкой процесса перемешивания пульпы на длительное время. Низкая скорость растворения, связана с медленными процессами диффузии реагента в поры твердого тела и образование пленки твердых продуктов реакции  $\text{CeF}_4$  и  $\text{CeF}_3$  на поверхности зерна  $\text{CeO}_2$ . Известно, что в процессах выщелачивания, лимитирующей стадией является переход вещества в раствор с поверхности твердых частиц (внутренняя диффузия), скорость которой в основном и определяет скорость процесса. Сопротивление диффузии оказывают капиллярные каналы и поры, диффузионный слой, а также образующаяся в ряде случаев пленка нерастворимых соединений. Интенсивное перемешивание пульпы при выщелачивании уменьшает толщину диффузионного слоя, что приводит к увеличению скорости выщелачивания, так как толщина диффузионного слоя обратно пропорциональна корню квадратному из скорости относительного движения фаз.

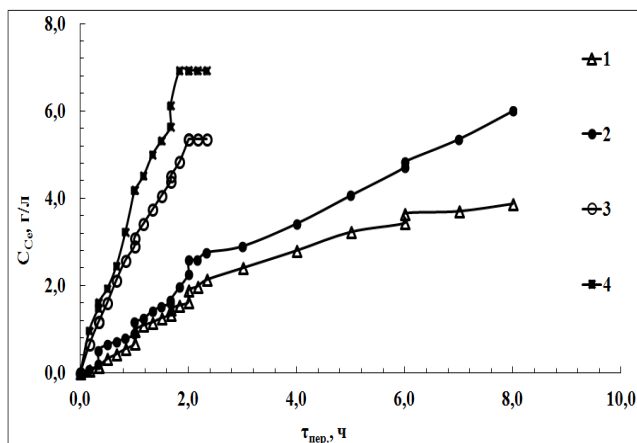


Рис. 1. Кинетические кривые растворения продуктов твердофазной конверсии в 1,0 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  
 1 - продукт конверсии  $\text{CeO}_2$  в 1,5 моль/л  $\text{HF}$  при агитационном перемешивании,  $T:Ж=1:100$ ,  $t=25\pm 0,1^\circ\text{C}$ ;  
 2 - продукт конверсии  $\text{CeO}_2$  в 10 моль/л  $\text{HF}$  при агитационном перемешивании,  $T:Ж=1:100$ ,  $t=25\pm 0,1^\circ\text{C}$ ;  
 3 - продукт конверсии  $\text{CeO}_2$  в 1,5 моль/л  $\text{HF}$  в режиме 5 минут УЗ + 5 минут перемешивание,  $T:Ж=1:100$ ,  $t=25\pm 0,1^\circ\text{C}$ ;  
 4 - продукт конверсии  $\text{CeO}_2$  в 10 моль/л  $\text{HF}$  в режиме 5 минут УЗ + 5 минут перемешивание,  $T:Ж=1:100$ ,  $t=25\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Для интенсификации медленных диффузионных процессов было предложено использовать ультразвуковое воздействие на пульпу. В ходе эксперимента, было установлено, что при обработке реакционной пульпы в режиме 5 мин. ультразвуковое воздействие (УЗ) - 5 мин. агитационное перемешивание, скорость процесса значительно возрастает. За один и то же интервал времени достигаемые концентрации церия в карбонатно-фторидном растворе при обработке УЗ в

несколько раз выше по сравнению с обычным перемешиванием. Выход на плато в случае кривых 3 и 4, рис. 1, соответствует полному растворению продукта конверсии в карбонате натрия.

При исследовании электронных спектров (ЭС) поглощения и их вторых производных карбонатно-фторидных растворов церия с использованием метода производной электронной спектроскопии (ПЭС), идентифицированы полосы поглощения 206, 230, 256, 266, 288, 300, 314, 324 и 340 нм. Полоса при 340 нм в соответствии с работой [5] отнесена к  $\text{Ce(IV)}$ . Полоса 206 нм отнесена к поглощению гидратной воды  $\text{Na}^+$ , полоса при 230 нм к поглощению кислорода в недиссоциированных молекулах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [6]. Полосы при 256 и 300 нм отнесены к поглощению 2-х карбонатных групп в составе смешанных карбонатно-фторидных соединений церия(IV). Полосы при 266, 288, 314 и 324 нм могут быть отнесены к фторидным или аква группам с смешанных карбонатно-фторидных соединениях церия(IV).

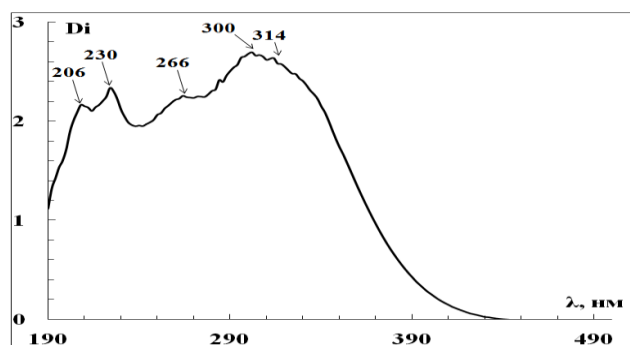


Рис. 1. ЭС спектр смешанного карбонатного раствора  $\text{Ce(III)}$  и  $\text{Ce(IV)}$ .

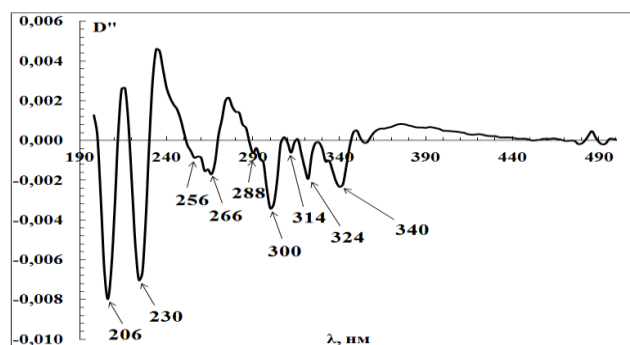
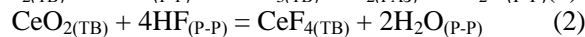
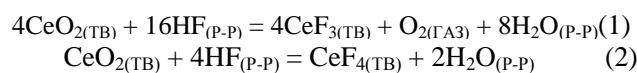
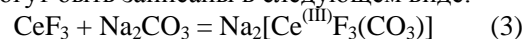


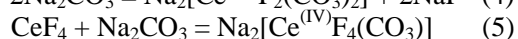
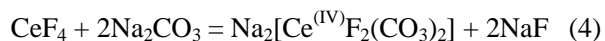
Рис. 2. Вторая производная ЭС спектра, рис. 1.

Уравнения конверсии  $\text{CeO}_2$  в  $\text{CeF}_4$  и  $\text{CeF}_3$  в водном растворе  $\text{HF}$ , могут быть записаны в следующем виде:



Уравнения образования комплексных карбонатно-фторидных соединений церия(III) и церия(IV), при растворении  $\text{CeF}_3$  и  $\text{CeF}_4$  в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  могут быть записаны в следующем виде:





Таким образом, определена возможность перевода диоксида церия в карбонатный раствор через стадию твердофазной конверсии во фториды, с их последующим растворением в растворе карбоната натрия за счет образования растворимых смешанных фторидно-карбонатных соединений,

предположительно состава:  $\text{Na}_2[\text{Ce}^{(\text{III})}\text{F}_3(\text{CO}_3)]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Ce}^{(\text{IV})}\text{F}_2(\text{CO}_3)_2]$  и  $\text{Na}_2[\text{Ce}^{(\text{IV})}\text{F}_4(\text{CO}_3)]$ .

Полученные данные могут быть отнесены к поведению диоксида плутония (IV) в карбонатно-фторидных системах, поскольку церий ограничен валентностями III и IV и соответствующими им формами нахождения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00188.*

**Поляков Станислав Андреевич**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Гусаков Алексей Александрович**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Абашев Линар Мансурович**, ведущий инженер кафедры химии высоких энергии и радиоэкологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Бояринцев Александр Валентинович**, к.х.н., ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Степанов Сергей Илларионович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады академии наук. -2008. -Т. 423. -№1. -С. 69-71.
2. Бояринцев А.В., Сан Тун, Анисимова И.А., Славинский К.А., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Химия экстракции урана (VI) из фторидно-карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония // IV Международная конференция по химической технологии ХТ'12, Москва, 18-23 марта 2012 г. Т. 4. С.31-33.
3. Протопопов В. Х., Протопопов Х.В. Возможности использования церия и его диоксида в качестве имитаторов горения плутония и образования его диоксида. Сравнительное рассмотрение свойств металлов и оксидов-имитаторов // Вопросы атомной науки и техники, серия Теоретическая и прикладная физика, - 1999. -Вып. I. -С.12-22.
4. Лидин Р.А. и др. Справочник по неорганической химии. М.: Химия, -1987. - 320 с.
5. Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. Методы определения разновалентных форм церия и европия // Методы и объекты химического анализа. -2013. -Т.8. -№ 3. -С. 104-118.
6. Степанов С.И., Бояринцев А.В., Поляков С.А., Вольф А.С., Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Химия Карбэкспроцесса. Идентификация полос поглощения лигандов в электронных спектрах водных растворов  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . Доклады академии наук. -2016. -Т. 460. -№ 3. -С. 1-7.

*Polyakov Stanislav Andreevich, Gusakov Aleksey Aleksandrovich, Abashev Linar Mansurovich, Boyarincev Aleksandr Valentinovich, Stepanov Sergej Illarionovich\**

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

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

## CHEMISTRY OF DISSOLUTION OF CERIUM(IV) OXIDE IN FLUORO-CARBONATE MEDIA

### Abstract

Considered chemistry of dissolution of  $\text{CeO}_2$  in solutions  $\text{Me}_2\text{CO}_3 - \text{MeF}$ , where  $\text{Me}=\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ . It is shown that in the presence of 1,0 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  for the system  $\text{CeO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}_2$ , the degree of dissolution of  $\text{CeO}_2$  does not exceed 1 wt.%. Proposed translation of  $\text{CeO}_2$  in the carbonate solution through the stage of conversion to the fluoride of cerium(IV), in which the degree of translation  $\text{CeO}_2$  in the carbonate solution increases due to the formation of mixed carbonate-fluoride compounds of cerium(IV).

**Keywords:** cerium(IV) oxide; cerium(IV) fluoride; cerium(III) fluoride; solid-phase conversion

УДК 544.421.087.7

Л.М. Абашев\*, С.А. Поляков, А.В. Бояринцев, С.И. Степанов

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: llinar19@gmail.com

## КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV) ВО ФТОРИД ЦЕРИЯ(IV)

При использовании методов формально-кинетического анализа и способа линейаризации в координатах кинетических уравнений описывающих кинетику гетерогенных процессов, определены константы скорости твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  в  $\text{CeF}_4$  при различных условиях и установлены лимитирующие стадии процесса. Установлено, что процесс удовлетворительно описывается в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна.

**Ключевые слова:** кинетика; твердофазная конверсия; формально-кинетический анализ; линейаризация кинетических кривых; константа скорости реакции; уравнение Гинстлинга-Броунштейна.

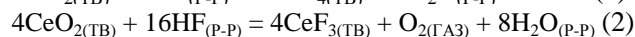
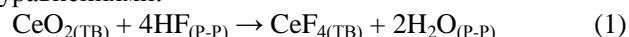
Одним из вариантов перевода  $\text{PuO}_2$  ( $\text{CeO}_2$ ) в раствор, при карбонатной переработке фторидных огарков газотриодидной технологии переработки отработавшего ядерного топлива, может быть проведение предварительной стадии твердофазной конверсии труднорастворимого диоксида в более растворимые формы, например, в тетрафторид [1]. При твердофазной конверсии происходит разрушение и перестройка прочной кристаллической решетки диоксида плутония (церия). Образующийся фторид церия(IV) может быть переведен в карбонатный раствор в виде карбонатных или карбонатно-фторидных смешанных соединений. В процессах твердофазной конверсии в водных растворах  $\text{HF}$ ,  $\text{CeO}_2$  рассматривали как имитатор  $\text{PuO}_2$  [2].

Процесс конверсии  $\text{CeO}_2$  в тетрафторид проводили в течении 120 минут при постоянном перемешивании пульпы в термостатируемой фторопластовой ячейке при  $25 \pm 0,1$ ;  $50 \pm 0,1$ ;  $70 \pm 0,1$  °C. Соотношение Т:Ж=1:25 и 1:50. По данным рентгенофазового анализа (РФА) продуктов конверсии, рис. 1, в зависимости от условий проведения процесса, продуктами являются  $\text{CeF}_4 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$  (карта JCPDS № 18-0323) и  $\text{CeF}_3$  (карта JCPDS № 08-0045). В первом приближении при анализе результатов РФА, было установлено, что выход  $\text{CeF}_3$  может достигать 10-15 масс. %. Кроме того, в некоторых случаях в конечных продуктах

идентифицировали фазу не прореагировавшего  $\text{CeO}_2$  (карта JCPDS № 43-1002).

Образование  $\text{CeF}_3$ , по-видимому связано с восстановлением  $\text{Ce(IV)}$  до  $\text{Ce(III)}$  кислородом воды в кислой среде, стандартный потенциал такой реакции равен +1,293 В [3]. Далее  $\text{Ce(III)}$  взаимодействует с  $\text{HF}$  с образованием  $\text{CeF}_3$ .

Процесс твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  в  $\text{CeF}_4$  ( $\text{CeF}_3$ ), может быть описан следующими уравнениями:



Для определения констант скорости твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  в водных растворах  $\text{HF}$  при различных условиях и идентификации лимитирующей стадии процесса, проводили математическое моделирование экспериментально полученных зависимостей  $\alpha\text{CeO}_2$  от времени контакта фаз. Через определенные интервалы времени отбирали пульпу, которую далее центрифугировали для разделения жидкой и твердой фаз. Жидкую фазу анализировали на содержание фторид-ионов потенциометрическим титрованием 0,1н раствором  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  в присутствии фторид-селективного электрода. Полученные значения концентрации фторида в водной фазе на каждом промежутке времени использовали для расчета величины степени конверсии  $\alpha\text{CeO}_2$ .

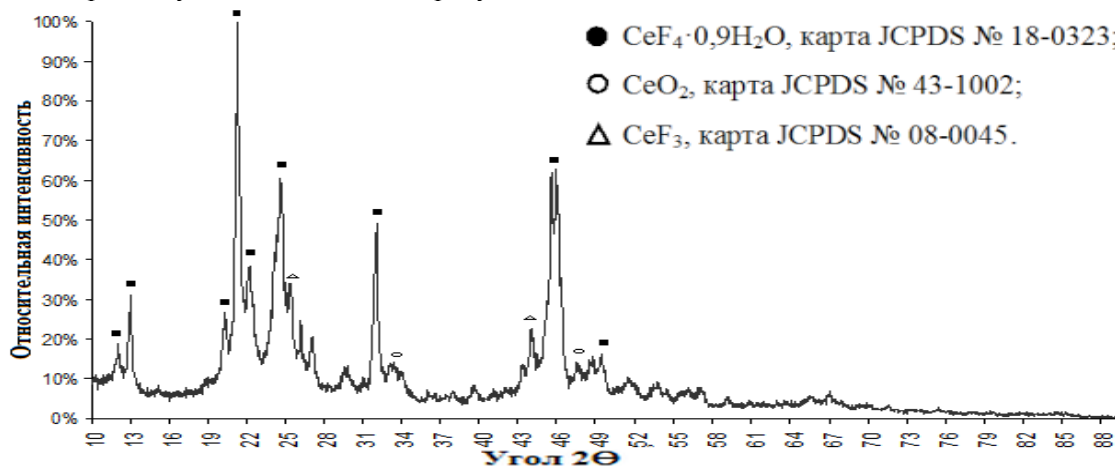


Рис. 1. РФА продукта конверсии  $\text{CeO}_2$  в 1,0М  $\text{HF}$ . Условия: время 120 минут при  $25 \pm 0,1$ °C, Т:Ж=1:50.

В условиях исследуемой системы, когда реакция происходит в системе  $\text{CeO}_2$  - раствор  $\text{HF}$ , степень превращения является степенью конверсии  $\text{CeO}_2$  в  $\text{CeF}_4$ . Величину степени конверсии  $\text{CeO}_2$  рассчитывали по формуле:

$$\alpha(\text{CeO}_2) = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0}, \quad (3)$$

где  $m_\tau$ , г - масса  $\text{CeO}_2$  к моменту времени  $\tau$  (величина, рассчитанная на основании концентрации  $\text{HF}$  в растворе к моменту времени  $\tau$ );  $m_0$ , г - исходная масса навески  $\text{CeO}_2$ ;  $\tau$  - время процесса.

При обработке данных, использовали кинетические уравнения, описывающие гетерогенные изотермические процессы: степенной закон, экспоненциальный закон, уравнения: Праута-Томпкинса, Колмогорова-Ерофеева, Яндера, Гинстлинга-Броунштейна, анти-Яндера, анти-Гинстлинга-Броунштейна, сжимающейся сферы, Кригера-Циглера, сжимающегося цилиндра, Валенси и Журавлева [4].

Перечисленные уравнения широко применяются для описания кинетики гетерогенных процессов в системах «твердое – газ». Однако многие допущения, которые были приняты при выводе этих уравнений, могут быть распространены и для гетерогенных систем «твердое – жидкость». Применимость этих уравнений к системам «твердое – жидкость» может быть подтверждена адекватностью описания экспериментальных данных, которая зависит от степени линейризации кинетических кривых в координатах соответствующего уравнения. Проведенные расчеты показали, что некоторые из представленных уравнений действительно хорошо описывают экспериментальные кинетические кривые и могут быть использованы для расчета констант скорости твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  в  $\text{CeF}_4$  при различных условиях.

Следующим шагом является построение зависимостей для каждого кинетического уравнения в соответствующих координатах от времени. На рис. 1 представлены графические зависимости степени конверсии  $\alpha\text{CeO}_2$  от времени перемешивания  $\tau$  в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна.

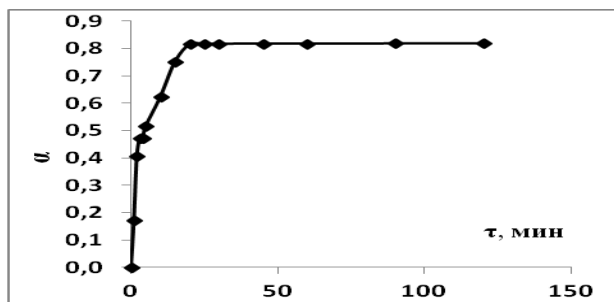


Рис. 2. Зависимость степени конверсии  $\alpha\text{CeO}_2$  от времени перемешивания  $\tau$ .

Условия:  $T:Ж=1:25$ ;  $C_{\text{HF}}=1,0\text{M}$ ;  $t=25^\circ\text{C}$ .

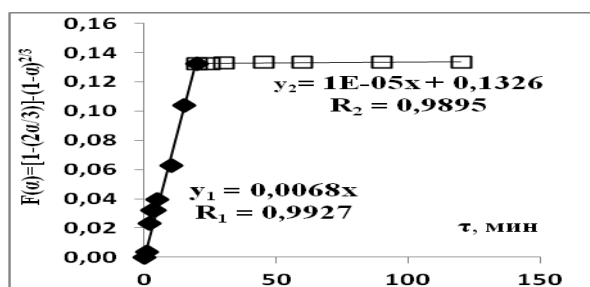


Рис. 3. Обработка данных кинетики конверсии  $\text{CeO}_2$  в  $\text{CeF}_4$  в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна.

Условия:  $T:Ж=1:25$ ;  $C_{\text{HF}}=1,0\text{M}$ ;  $t=25^\circ\text{C}$ .

При выборе подходящего кинетического уравнения обязательным условием его применимости считали линейризацию аппроксимированной кривой (анаморфозы), построенной в его координатах. На основании проведенных расчетов, было выбрано уравнение Гинстлинга-Броунштейна:  $[1-(2\alpha/3)]-(1-\alpha)^{2/3}=k\tau$ . При обработке экспериментальных данных в координатах этого уравнения, анаморфоза разбивается на два линейных участка, с высокими коэффициентами корреляции ( $R_1$  и  $R_2$  табл. 1). Наличие второго участка на кинетической кривой свидетельствует о замедлении процесса твердофазной конверсии, а именно о снижении диффузионной способности реагента и ухудшению прохождения его сквозь слой продукта к реакционной зоне. Это подтверждается константами скорости реакции ( $k_1$  и  $k_2$ , табл.1), найденными из графика (рисунок 3), как тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс, где  $k_1 \gg k_2$ . Коэффициенты корреляции и константы скорости реакции отсутствуют для реакций, исследованных при температуре  $25^\circ\text{C}$ , так как 120 минут оказалось недостаточно для выхода кривой на плато при данных условиях.

При обработке экспериментальных данных с помощью уравнения Гинстлинга-Броунштейна, обнаружено, что все точки укладываются на прямую во всем интервале времени, следовательно, в этом интервале взаимодействие происходит в диффузионном режиме, то есть скорость роста продукта реакции обратно пропорционально его толщине.

Таким образом при использовании методов формально-кинетического анализа и способа линейризации в координатах кинетических уравнений описывающих кинетику гетерогенных процессов, определены константы скорости твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  в  $\text{CeF}_4$  при различных условиях и установлены лимитирующие стадии процесса. Установлено, что процесс удовлетворительно описывается в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна.

Таблица 1. Расчетные данные после математической обработки кривых конверсии в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна при различных условиях

№ п.п.	Т:Ж	С(НФ), М	Температура, °С	$K_1, \text{мин}^{-1}$	$R_1$	$K_2, \text{мин}^{-1}$	$R_2$
1	1:25	1,00	25	0,000005	0,9961	-	-
2	1:25	1,55	25	0,00001	0,9871	-	-
3	1:25	2,00	25	0,0001	0,9898	-	-
4	1:25	9,80	25	0,0003	0,9892	-	-
5	1:25	13,60	25	0,0008	0,9878	-	-
6	1:50	0,47	50	0,0008	0,9839	3,0E-15	0,9958
7	1:50	0,90	50	0,0010	0,9848	8,0E-07	0,9896
8	1:50	1,05	50	0,0014	0,9892	5,0E-05	0,9903
9	1:50	1,30	50	0,0019	0,9815	1,0E-18	0,9901
10	1:50	0,47	70	0,0030	0,9666	2,0E-05	0,9885
11	1:50	0,53	70	0,0068	0,9927	1,0E-05	0,9895
12	1:50	0,90	70	0,0088	0,9947	2,0E-04	0,9905
13	1:50	1,30	70	0,0274	0,9478	1,0E-06	0,9893

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00188.

*Абашев Линар Мансурович*, ведущий инженер кафедры Химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Поляков Станислав Андреевич*, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

*Бояринцев Александр Валентинович*, к.х.н., ассистент кафедры Технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

*Степанов Сергей Илларионович*, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

#### Литература

1. Бояринцев А.В., Фатов А.С., Бояринцева Е.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Растворимость РЗЭ в карбонатно-фторидных растворах при переработке ОЯТ в КАРБОФТОРЭКС процессе Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. -2015. -Вып. 3(78). -С. 38-41.
2. Протопопов В. Х., Протопопов Х.В. Возможности использования церия и его диоксида в качестве имитаторов горения плутония и образования его диоксида. Сравнительное рассмотрение свойств металлов и оксидов-имитаторов // Вопросы атомной науки и техники, серия Теоретическая и прикладная физика, - 1999. -Вып. I. -С.12-22.
3. Лидин Р.А. и др. Справочник по неорганической химии. М.: Химия, -1987. - 320 с.
4. Третьяков Ю.Д., Пуляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов: учеб. пособие / М.: Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006. - 400 с.

*Abashev Linar Mansurovich\**, *Polyakov Stanislav Andreevich*, *Boyarincev Aleksandr Valentinovich*, *Stepanov Sergej Illarionovich*

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

\* e-mail: llinar19@gmail.com

#### KINETICS OF SOLID-PHASE CONVERSION OF THE OXIDE OF CERIUM(IV) FROM FLUORIDE CERIUM(IV)

**Abstract.** When using the methods of formal-kinetic analysis and the method of linearization in the coordinates of the kinetic equations describing the kinetics of heterogeneous processes, determined the rate constants of solid-phase conversion of the  $\text{CeO}_2$  from  $\text{CeF}_4$  under various conditions, and established the limiting stage of the process. It is established that the process is satisfactorily described in the coordinates of equation Ginstling-Brounstein.

**Key words:** kinetics of solid-phase conversion, the formal-kinetic analysis, linearization of the kinetic curves, the rate constant of the reaction, the equation of Ginstling- Brounstein.

УДК 66.061.16

С.Н. Чурбанов, А.С. Вольф, А.В. Бояринцев, С. И. Степанов\*

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

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

**ХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV) В КАРБОНАТНО-ПЕРОКСИДНЫХ СРЕДАХ**

Рассмотрена химия растворения  $\text{CeO}_2$  в растворах карбонатов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Показано, что в присутствии 0,5-0,1 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  степень растворения  $\text{CeO}_2$  не превышает 1 масс. %. Предложен вариант перевода  $\text{CeO}_2$  в карбонатный раствор через стадию конверсии в пероксид церия, в результате которого степень перевода  $\text{CeO}_2$  в карбонатный раствор возрастает благодаря образованию смешанных пероксо-карбонатных соединений  $\text{Ce(IV)}$ .

**Ключевые слова:** оксид церия(IV); пероксид церия(IV); твердофазная конверсия; пероксид водорода.

Для проведения эффективной очистки урана от продуктов деления (ПД) в карбонатных растворах предложена концепция КАРБЭКС-процесса [1]. При карбонатной переработке ОЯТ в КАРБЭКС-процессе, волоксирированное отработавшее топливо, растворяют в растворах карбонатов щелочных металлов или аммония. Поведение  $\text{U}_3\text{O}_8$  и оксидов некоторых ПД на стадии окислительного выщелачивания топливной композиции детально изучено в работе [2]. В то же время поведение  $\text{PuO}_2$  в карбонатных системах в присутствии пероксида водорода до настоящего времени не изучалось и требует детального исследования. Однако, сложность работы с высокофоновым и радиотоксичным  $\text{PuO}_2$  приводят к необходимости заменять его на имитатор, в качестве которого широко используют диоксид церия(IV).

Целью настоящей работы явилось исследование химии процесса растворения  $\text{CeO}_2$  как имитатора  $\text{PuO}_2$  и его продуктов конверсии в присутствии пероксида водорода в водных карбонатных растворах.

Оксид церия(IV) получали при термоллизе кристаллического оксалата церия при температуре 1000°C в течение 2 ч., состав конечного продукта подтвержден методом РФА, карта JCPDS № 43-1002. Удельная поверхность - 2,3 м<sup>2</sup>/г. Гранулометрический состав: 21%-12мкм, 26%-11мкм, 41%-10мкм, 2%-6мкм, 10%-осколки. Кинетические эксперименты проводили в термостатированной ячейке, покрытой черным непроницаемым для солнечных лучей материалом. Для поддержания постоянной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в карбонатном растворе, через каждые 10 минут вносили аликвоту 35%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , квалификации «х.ч.».

Из предварительных экспериментов по растворению  $\text{CeO}_2$  в 1,0 М растворах карбонатов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  в интервале температур 25÷70°C, было установлено, что диоксид церия не растворим в подобных условиях.

Так же показано, что в условиях избыточного давления  $p(\text{CO}_2)=5\div 10$  атм. в автоклаве,  $\text{CeO}_2$  также не растворим. В присутствии комплексообразующих реагентов  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$  (Трилон Б) и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в интервале концентрации 0,1÷0,25 моль/л и 0,5÷1,5 моль/л соответственно,  $\text{CeO}_2$  так же не растворим.

При переходе к системе  $\text{CeO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ , было установлено, что в области концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  равной 0,5-1,0 М, максимально достигаемая концентрация церия в карбонатном растворе за 60 мин., составила 0,1 г/л, что соответствует степени перехода  $\text{CeO}_2$  в раствор – 1 масс. %.

Для повышения степени перевода  $\text{CeO}_2$  в карбонатные растворы было предложено проводить предварительную твердофазную конверсию  $\text{CeO}_2$  в пероксид церия (IV) в водных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

При твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  в пероксид в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при агитационном перемешивании пульпы величина степени конверсии составила - 10 масс. % и 46 масс. % для 5,0 моль/л и 11,5 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  соответственно. В то же время при организации процесса в режиме: ультразвуковое воздействие (УЗ) – агитационное перемешивание, достигаемые величины степеней конверсии за равные промежутки времени, значительно выше. Величина  $\alpha\text{CeO}_2$  за 180 мин. проведения конверсии в 11,5 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  в режиме 10 мин. УЗ – 30 мин. перемешивание, составила 98,8 масс. %.

Применение УЗ установки Булава-П модель УЗАП-3/22-ОП ( $W=3$  кВт,  $I=10$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\nu=22$  кГц) привело к ускорению процесса конверсии за счет действия нелинейных эффектов УЗ поля в жидкости (кавитации, акустических течений, звукового давления и т.д.). На поверхности частицы диоксида церия, образуется значительно более тонкий диффузионный граничный слой, чем при естественной или вынужденной конвекции, постоянно обновляется реакционная поверхность, с зерна удаляются пленки продуктов реакции – пероксидных соединений церия.

Сухие образцы твердых продуктов конверсии  $\text{CeO}_2$ , исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа марки Phenom ProX (ИПЛИТ РАН, г. Троицк). На основании зависимости количества откликов от энергии электронов в образце, рассчитывали молярное соотношение  $\text{Ce}:\text{O}$ , которое составило 2,1÷2,8, что соответствует образованию соединения состава  $\text{Ce}(\text{O}_2)_2$ .



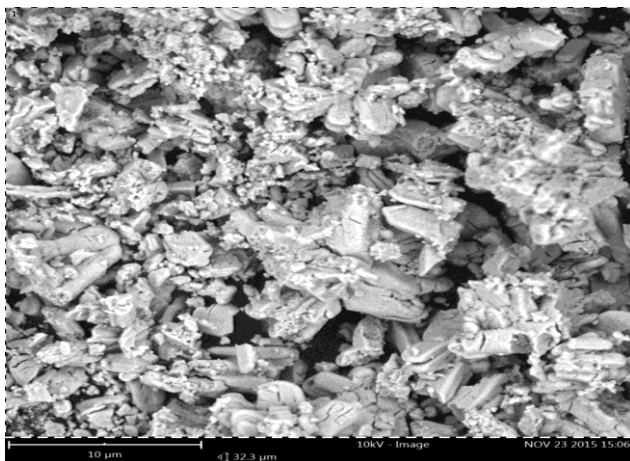


Рис. 1. Микрофотография образца исходного порошка  $\text{CeO}_2$ , полученного термолизом оксалата церия при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течении 2 часов.

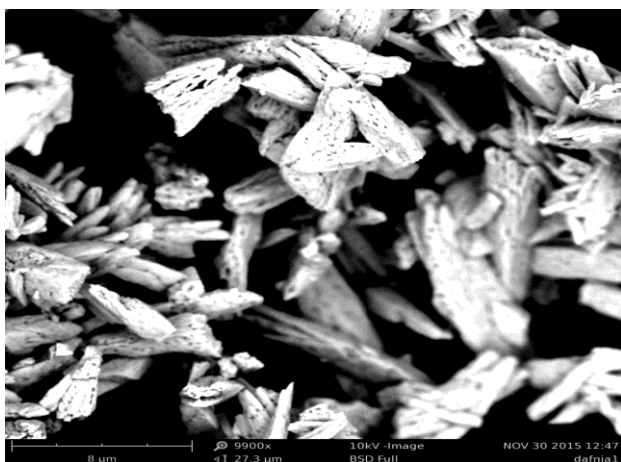


Рис. 2. Микрофотография образца продукта конверсии  $\text{CeO}_2$  в  $11,5 \text{ M H}_2\text{O}_2$  в режиме 10 мин. УЗ – 30 мин. перемешивание.

Сравнение результатов РФА порошков  $\text{CeO}_2$ , пероксида состава  $\text{Ce}(\text{OOH})_4$ , синтезированного, согласно методике, описанной в литературе [4] и продукта конверсии, табл. 1, указывает, на совпадение основных рефлексов для образцов синтетического пероксида и продукта конверсии.

Таблица 1. Сравнение величин углов  $2\theta$  для твердых образцов пероксидов  $\text{Ce}(\text{IV})$

№ п.п.	$2\theta$ ( $\text{Ce}(\text{OOH})_4$ ) получен по [4]	$2\theta$ (пероксид церия) получен конверсией в $\text{H}_2\text{O}_2$	$2\theta$ $\text{Ce}(\text{OH})_3$ Карта JCPDS № 19-0284	$2\theta$ $\text{CeO}_2$ Карта JCPDS № 43-1002
1	29,11	29,13	28,21	28,54
2	33,30	-	-	33,07
3	48,03	48,03	48,40	47,48
4	56,56	56,42	55,66	56,34
5	59,16	-	-	59,09
6	69,40	-	70,11	69,41
7	-	-	76,51	76,70
8	-	-	-	79,07
9	-	-	-	88,42

Однако из-за уширения рефлексов в РФА образца продукта твердофазной конверсии не удастся сопоставить все наблюдаемые для синтетического  $\text{Ce}(\text{OOH})_4$  рефлексы. В тоже время рефлексы при  $2\theta$  равным 76,70, 79,07, 88,42, наблюдаемых для  $\text{CeO}_2$ , не наблюдаются для образца  $\text{Ce}(\text{OOH})_4$ .

Рефлексы при  $2\theta$  равным 29,11, 33,30, 48,03, 56,56, 59,16 для образца  $\text{Ce}(\text{OOH})_4$  оказываются смещенными на  $0,2 \div 0,6$  единицы угла  $2\theta$  по сравнению с образцом  $\text{CeO}_2$ . Указанные выше различия в структуре рентгенограмм, свидетельствуют об образовании пероксида церия при твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  в растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$ , состав которого может быть выражен формулой  $\text{Ce}(\text{OOH})_4$ .

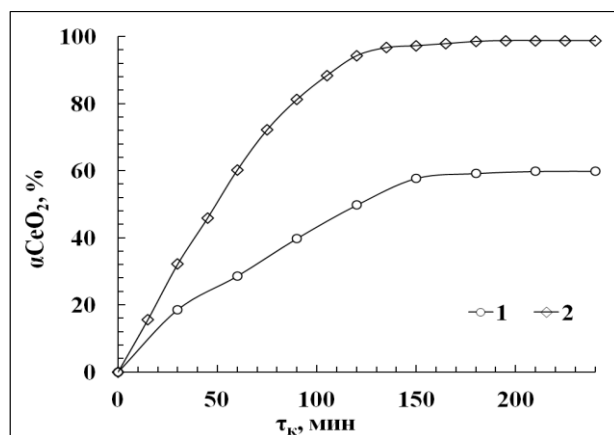


Рис. 3. Кинетические кривые твердофазной конверсии. Условия: температура= $50 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , Т:Ж=1:40. 1 - режим: 5 мин. УЗ – 30 мин. перемешивание; 2 - 10 мин. УЗ – 30 мин. перемешивание.

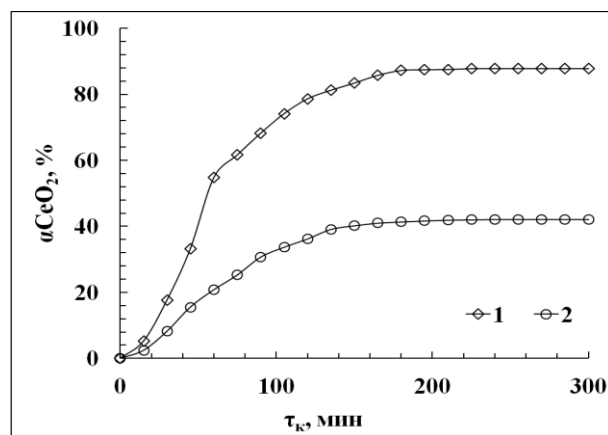
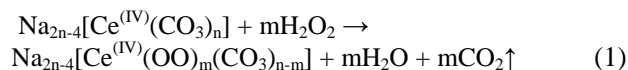


Рис. 4. Кинетические кривые растворения продуктов конверсии, в  $1,0 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$  при  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , Т:Ж=1:100. 1 – режим: 10 мин. УЗ – 30 мин. перемешивание; 2 - режим: 5 мин. УЗ – 30 мин. перемешивание.

При растворении в  $1,0 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$  полученных при различных условиях образцов продуктов конверсии, была установлена прямая корреляция степени перевода  $\text{Ce}(\text{IV})$  в карбонатный раствор, от величины степени конверсии  $\text{CeO}_2$  в пероксид. Максимальная степень перевода  $\text{Ce}(\text{IV})$  в карбонатный раствор из продукта конверсии составила 88 масс. %.

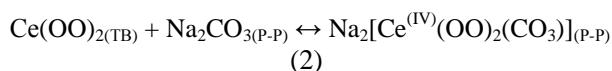
Уравнение образования комплексных пероксидных соединений, с учетом перевода Ce(IV) в карбонатный раствор в виде соединений состава  $[\text{Ce}^{(\text{IV})}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Ce}^{(\text{IV})}(\text{CO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$  и  $[\text{Ce}^{(\text{IV})}(\text{CO}_3)_6]^{8-}$ , может иметь следующий вид:



где  $m = 2 \div 6$ .

С другой стороны, процесс может протекать через стадию образования пероксидного соединения Ce(IV) на поверхности зерна  $\text{CeO}_2$ , которое далее растворяется в карбонатном растворе, с образованием смешанных комплексных соединений, состав которых предложен выше.

С учетом образования пероксида церия(IV) -  $\text{Ce}(\text{OO})_2$ , его растворение в 1,0 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , может быть выражено уравнением:



Таким образом, определена возможность перевода диоксида церия в карбонатный раствор через стадию твердофазной конверсии в пероксид церия состава  $\text{Ce}(\text{OO})_2$ , с его последующим растворением в растворе карбоната натрия за счет образования растворимых смешанных пероксидно-карбонатных соединений церия(IV), предположительно состава  $\text{Na}_2[\text{Ce}^{(\text{IV})}(\text{OO})_2(\text{CO}_3)]$ .

Полученные данные могут быть отнесены к поведению  $\text{PuO}_2$  в карбонатно-пероксидных системах, поскольку церий ограничен валентностями III и IV и соответствующим им формами нахождения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00188.*

**Чурбанов Семен Николаевич**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Вольф Алексей Сергеевич**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Бояринцев Александр Валентинович**, к.х.н., ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Степанов Сергей Илларионович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // ДАН. -2008. -Т. 423. -№1. -С. 69-71.
2. 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.
3. Протопопов В. Х., Протопопов Х.В. Возможности использования церия и его диоксида в качестве имитаторов горения плутония и образования его диоксида. Сравнительное рассмотрение свойств металлов и оксидов-имитаторов // Вопросы атомной науки и техники, серия Теоретическая и прикладная физика, - 1999. -Вып. I. -С.12-22.
4. Васильева З.Г., Грановская А.А., Таперова А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии Учебное пособие. 2-е изд., испр. М.: Изд-во Ленинград "Химия", - 1986. -288 с.

*Churbanov Semyon Nikolaevich, Volf Aleksey Sergeevich, Boyarincev Aleksandr Valentinovich, Stepanov Sergej Illarionovich\**

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

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

## CHEMISTRY OF DISSOLUTION OF CERIUM(IV) OXIDE IN PEROXO-CARBONATE SOLUTIONS

### Abstract

Considered dissolution chemistry of  $\text{CeO}_2$  in carbonate solutions of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{NH}_4^+$  in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . It is shown that in the presence of 0,5-0,1 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dissolution rate of  $\text{CeO}_2$  does not exceed 1 wt.%. A translation in  $\text{CeO}_2$  carbonate solution through the conversion stage in the peroxide cerium, which resulted in a degree in translation  $\text{CeO}_2$  carbonate solution increases due to the formation of mixed peroxo-carbonate compounds of Ce(IV).

**Keywords:** cerium(IV) oxide; cerium(IV) peroxide; hydrogen peroxide.

УДК 544.421.087.7

С.Н. Чурбанов, Л. М. Абашев, А.В. Бояринцев, С. И. Степанов\*

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

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

**КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV) В ПЕРОКСИД ЦЕРИЯ(IV)**

Проведено математическое моделирование кинетических кривых твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  в  $\text{Ce}(\text{O}_2)_2$  в водных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$ , с использованием уравнений гетерогенных процессов в системах твердое-газ. Установлено, что уравнение анти-Яндера лучше всего подходит для описания процесса и может быть использовано для количественной оценки его скорости протекания при различных условиях.

**Ключевые слова:** оксид церия(IV); пероксид церия(IV); пероксид водорода.

В КАРБЭКС-процессе [1] переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) осуществляется в карбонатных средах. Одним из вариантов организации стадии растворения ОЯТ является его предварительная конверсия в пероксидные соединения в процессе выдержки композиции в водном растворе пероксида водорода, с последующим растворением полученного материала в растворах карбонатов щелочных металлов или аммония. При выдержке топливной композиции в растворе пероксида водорода, U(IV) окисляется до U(VI), при этом  $\text{UO}_2$  переходит в  $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [2], который хорошо растворим в карбонатных средах [1]. В то же время поведение  $\text{PuO}_2$  в таких системах не изучено. Следует отметить, что значительное сходство термодинамических и физико-химических свойств оксидов  $\text{PuO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  [3], позволяет использовать  $\text{CeO}_2$ , в качестве имитатора  $\text{PuO}_2$  для исследования кинетики процессов твердофазной конверсии этих оксидов в соответствующие пероксиды.

Целью настоящей работы явилось исследование кинетики процесса твердофазной конверсии оксида церия(IV) в пероксид церия(IV).

Оксид церия(IV) был получен при термолизе кристаллического оксалата церия при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч., состав конечного продукта подтвержден методом РФА, карта JCPDS № 43-1002. Удельная поверхность составила  $2,3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Гранулометрический состав: 21%-12мкм, 26%-11мкм, 41%-10мкм, 2%-6мкм, 10%-осколки. Конверсию проводили в термостатированной ячейке, покрытой черным непроницаемым для солнечных лучей материалом. Для поддержания постоянной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в карбонатном растворе, через каждые 10 минут вносили аликвоту 35%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , квалификации «х.ч.». Отобранную через определенные интервалы времени пробу пульпы центрифугировали. Фугат анализировали на содержание пероксид-ионов титриметрическим методом с перманганатом калия. Полученные значения концентрации пероксида в водной фазе использовали для расчета величины степени конверсии  $\text{CeO}_2$  ( $\alpha\text{CeO}_2$ ).

Для определения констант скорости твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  и идентификации лимитирующей стадии процесса проводили математическое моделирование экспериментально полученных зависимостей  $\alpha\text{CeO}_2$  от времени кинетическими уравнениями, описывающими гетерогенные процессы (Яндера, Гинстлинга-Броунштейна, анти-Яндера, уравнение первого порядка, анти-Гинстлинга, уравнение сжимающейся сферы, Праута-Томпкинса, Колмогорова-Ерофеева), которые широко применяются для описания кинетики гетерогенных процессов в системах твердое – газ. Однако многие допущения, которые были приняты при выводе этих уравнений, могут быть распространены и для гетерогенных систем твердое – жидкость. Применимость этих уравнений к системам твердое – жидкость может быть подтверждена адекватностью описания экспериментальных данных, которая определяется линеаризацией кинетических кривых в координатах соответствующего уравнения. Проведенные расчеты показали, что некоторые из представленных уравнений действительно хорошо описывают экспериментальные кинетические кривые и могут быть использованы для расчета констант скорости твердофазной конверсии  $\text{CeO}_2$  в пероксид церия при различных условиях.

В представленных кинетических уравнениях величина степени превращения твердого вещества ( $\alpha$ ), характеризует величину превращения твердого тела, а зависимость ее от времени отражает скорость процесса. В условиях системы  $\text{CeO}_2$  – раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ , степень превращения является степенью конверсии  $\text{CeO}_2$  в пероксид церия. Величину  $\alpha\text{CeO}_2$  рассчитывали по формуле:  $\alpha\text{CeO}_2 = (m_0 - m_\tau) / m_0$ ; где:  $m_\tau$ , г - масса  $\text{CeO}_2$  к моменту времени  $\tau$  (величина рассчитанная на основании концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе к моменту времени  $\tau$ );  $m_0$ , г - исходная масса навески  $\text{CeO}_2$ ;  $\tau$  - время процесса.

При математической обработке было установлено, что линеаризация кинетических данных лучше всего происходит в координатах уравнения анти-Яндера. Зависимость в координатах уравнения анти-Яндера:  $((1+\alpha)^{1/3} - 1)^2 = kt$ , распадается на два линейных участка с различными величинами

тангенсов углов наклона, соответствующих различным скоростям протекания процесса, табл. 1. Величины  $k_1$  и  $k_2$ , соответствуют тангенсам угла наклона 2-х линейных участков на анаморфозе. Параметры  $R_1$  и  $R_2$  – величины достоверности линейной аппроксимации соответствующих линейных участков на анаморфозе, построенной в координатах уравнения анти-Яндера.

При выводе уравнения анти-Яндера, использованы допущения: 1) реагируют сферические частицы одинакового размера, 2) процесс стационарен (уже образовался

однородный слой твердого продукта), 3) диффузия протекает только в сторону центра частиц, 4) образования твердых растворов не происходит, 5) коэффициент диффузии постоянен, 6) толщина пленки продуктов реакции на поверхности твердого тела меняется по параболическому закону.

Проведенные исследования показали, что, уравнение анти-Яндера хорошо описывает кинетические кривые твердофазной конверсии оксида церия(IV) в пероксид церия(IV) и может быть использовано для количественной оценки скорости протекания этого процесса при различных условиях.

Таблица 1. Величины констант скоростей конверсии  $CeO_2$ , рассчитанных на основании уравнения анти-Яндера

№ п.п.	Условия конверсии	$k_1 \cdot 10^{-3}$ мин <sup>-1</sup>	$R_1$	$k_2 \cdot 10^{-3}$ мин <sup>-1</sup>	$R_2$
1	Агитационное перемешивание, $C(H_2O_2)=5,0$ М	0,8	0,9994	0,0001	0,9972
2	Агитационное перемешивание, $C(H_2O_2)=11,5$ М	2,0	0,9906	0,0005	0,9971
3	5 мин. УЗ обработка – 30 мин. агит. перемешивание, $C(H_2O_2)=11,5$ М	6,0	0,9951	0,05	0,9979
4	10 мин. УЗ обработка – 30 мин. агит. Перемешивание, $C(H_2O_2)=11,5$ М	4,0	0,9970	0,04	0,9989

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00188.

**Чурбанов Семен Николаевич**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Абашев Линар Мансурович**, ведущий инженер кафедры химии высоких энергии и радиоэкологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Бояринцев Александр Валентинович**, к.х.н., ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Степанов Сергей Илларионович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

#### Литература

1. 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.
2. Casas I., Gimenez J., Marti V., Torrero M.E., De Pablo J. Kinetic-studies of unirradiated  $UO_2$  dissolution under oxidizing conditions in batch and flow experiments // J. Radiochim. Acta. –1994. –Vol. 66-67. –P. 23.
3. Протопопов В. Х., Протопопов Х.В. Возможности использования церия и его диоксида в качестве имитаторов горения плутония и образования его диоксида. Сравнительное рассмотрение свойств металлов и оксидов-имитаторов // Вопросы атомной науки и техники, серия Теоретическая и прикладная физика, - 1999. -Вып. I. -С.12-22.

*Churbanov Semyon Nikolaevich, Abashev Linar Mansurovich, Boyarincev Aleksandr Valentinovich, Stepanov Sergej Illarionovich\**

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

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

#### KINETICS OF SOLID-PHASE CONVERSION OF THE OXIDE OF CERIUM(IV) TO PEROXIDE OF CERIUM(IV)

**Abstract.** The mathematical modeling of the kinetic curves of solid-phase conversion of  $CeO_2$  in  $Ce(O_2)_2$  in aqueous solutions of  $H_2O_2$ , using the equations of heterogeneous processes in the system solid-gas. It is established that the equation of anti-Yander best suited to describe the process and can be used to quantify the velocity of the flow under various conditions.

**Keywords:** cerium(IV) oxide; cerium(IV) peroxide; hydrogen peroxide.

УДК 544.461:546.831.4

А.В. Жуков\*, С.В. Чижевская, Пьяе Пью, Мин Зин У

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

\*e-mail: lexzhukov@yandex.ru

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ $K_2ZrF_6$ В ГИДРОКСИД ЦИРКОНИЯ

Изучены закономерности гетерофазной конверсии гексафтороцирконата калия в гидроксид циркония с помощью растворов слабых и сильных оснований, связанные с влиянием природы основания, соотношения реагентов, температуры процесса. Подобрано уравнение, хорошо описывающее процесс в условиях перемешивания реагентов, рассчитаны константы скорости.

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

Гидроксиды циркония (гафния) – полупродукты технологии получения ядерно-чистого циркония могут быть использованы в качестве прекурсоров при синтезе наноструктурированных порошков  $ZrO_2$  и соединений на его основе.

Получить маловодные, хорошо фильтрующиеся осадки гидроксидов циркония позволяет метод гетерофазной конверсии (ГК), который в отличие от осаждения из растворов предполагает обработку твердых солей (обычно кристаллогидратов) водными растворами оснований [1]. Эффективность ГК оценивают, как правило, по степени замещения ацидолиганда (например, Cl) твердой соли гидроксид-ионом. На степень конверсии значительное влияние оказывают как природа соединения, так и условия проведения процесса (температура, отсутствие или наличие перемешивания, интенсивность перемешивания, длительность контакта фаз, концентрация, природа и количество основания).

Ранее влияние ряда этих факторов нами было изучено на примере гидроксихлорида циркония и гексафтороцирконата калия – продукта разложения циркона спеканием с  $K_2SiF_6$  [2,3]. В обоих случаях было установлено наследование гидроксидами морфологических особенностей исходных соединений. Кинетические закономерности процесса ГК фтороцирконатов калия в гидроксиды ранее не изучались.

В качестве исходного соединения использовали реактивный  $K_2ZrF_6$  («ч», ТУ 6-09-3934-75), в качестве оснований – водные растворы аммиака («осч», ГОСТ 24147-80), NaOH («хч», ГОСТ 4328-77), KOH («хч», ГОСТ 24363-80).

Содержание фторид-ионов в растворах определяли потенциометрическим титрованием (DX219-F Mettler Toledo) нитратом лантана («хч», ТУ 6-09-4676-83).

По данным рентгенофазового анализа (D2 PHASER) реактивный гексафтороцирконат калия – монофазное соединение (JCPDS № 04-0843), представленное (оптическая микроскопия (Полар-3)), кристаллами призматической формы со средним размером (по ширине) ~ 100 мкм.

Обработку кристаллов  $K_2ZrF_6$  водными растворами оснований осуществляли в

термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой. В предварительных экспериментах была подобрана оптимальная скорость перемешивания фаз.

Расчет необходимого количества основания проводили по уравнению 1:



где Э –  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ .

Степень конверсии  $\alpha$  рассчитывали по уравнению 2:

$$\alpha = \frac{m_F^\phi}{m_F^{ФЦК}} \quad (2)$$

где  $m_F^\phi$  – масса фтора в растворе в заданный момент времени,  $m_F^{ФЦК}$  – масса фтора в навеске  $K_2ZrF_6$ .

На рис. 1 представлена зависимость степени конверсии гексафтороцирконата калия в гидроксид циркония с помощью эквимольных (2,7 моль/л) растворов различных оснований от длительности контакта фаз. Эксперименты проводили при температуре  $25 \pm 1^\circ C$ .

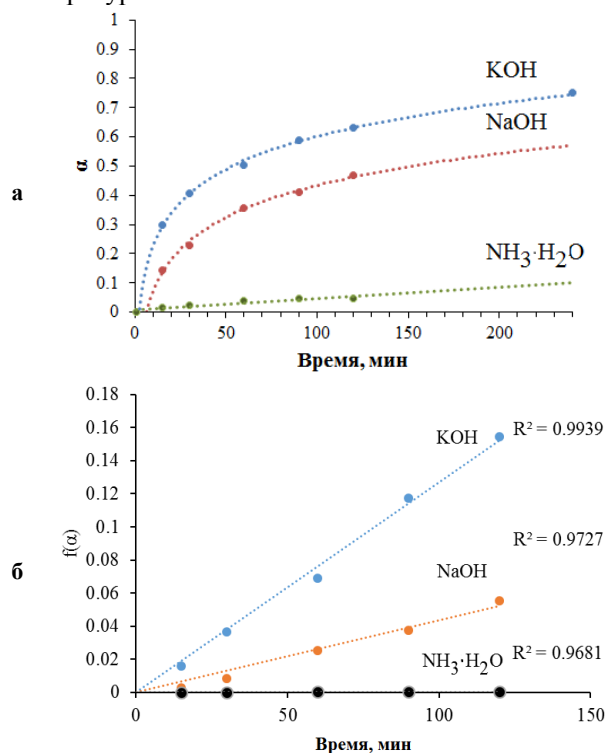


Рис. 1. Влияние длительности контакта фаз на степень конверсии  $K_2ZrF_6$  в гидроксид различными основаниями

Можно видеть, что в отличие от щелочей гексафтороцирконат калия практически не взаимодействует с 2,7М раствором аммиака при комнатной температуре (степень конверсии даже после 120 мин контакта не превышала 5%). Зависимости для сильных оснований практически симбатны (степень конверсии при использовании КОН выше, чем NaOH), и наиболее интенсивно процесс ГК протекает в первые 60 мин с момента контакта фаз.

Формально-кинетический анализ уравнений показал, что полученные зависимости наиболее хорошо ( $R^2 = 0,97-0,99$ ) описываются «диффузионными» уравнениями, в частности, уравнением Журавлева-Лесохина-Тимпельмана (рис. 1, б):

$$f(\alpha) = \left( (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1 \right)^2 = k\tau \quad (3)$$

Это уравнение предполагает, что скорость процесса обратно пропорциональна толщине слоя продукта (как и в уравнении Яндера) и прямо пропорциональна доле диффундирующего компонента, не вступившего в реакцию, т.е. оно учитывает изменение концентрации диффундирующего вещества по мере протекания реакции.

Рассчитанные значения констант скорости реакции  $k$  процесса гетерофазной конверсии гексафтороцирконата калия растворами аммиака, NaOH и КОН составили соответственно:  $0,003 \cdot 10^{-3}$ ,  $0,4 \cdot 10^{-3}$  и  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ .

Поскольку наиболее эффективным основанием оказался гидроксид калия, дальнейшие эксперименты проводили с ним.

При изучении ГК гидроксихлорида циркония с помощью аммиака было установлено, что на степень конверсии существенно влияет соотношение реагентов [2]. Поэтому представляло интерес изучить влияние избытка гидроксида калия от стехиометрически необходимого по уравнению 1 (величина  $S$ , см. уравнение 4) на степень ГК  $K_2ZrF_6$ .

$$S = \frac{n(\text{KOH})/n(\text{Zr}^{4+})}{4} \quad (4)$$

Эксперименты проводили при комнатной температуре с использованием 2,7М КОН при  $S = 1, 1,5, 2$  и  $3$ .

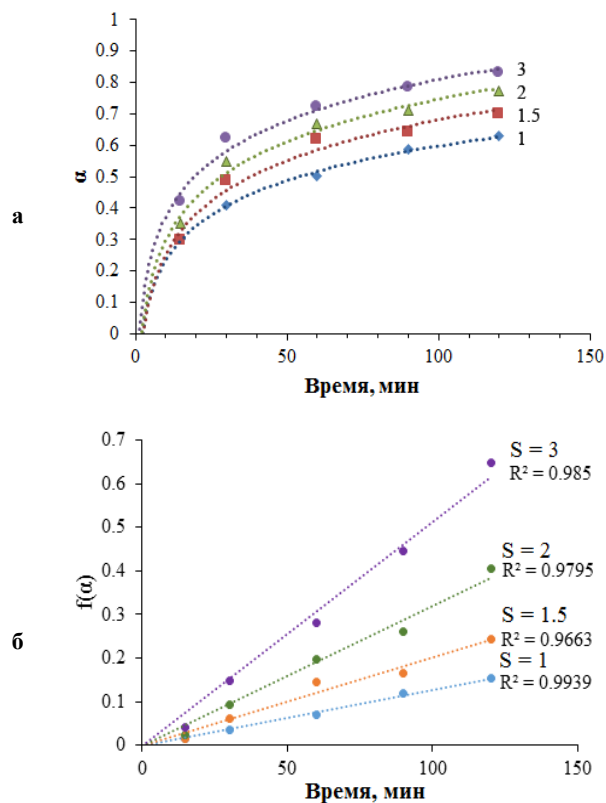


Рис. 2. Влияние избытка КОН и длительности контакта фаз на степень конверсии  $K_2ZrF_6$

Результаты, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что с увеличением избытка КОН степень конверсии возрастает: значения констант скорости, рассчитанные по уравнению Журавлева-Лесохина-Тимпельмана, увеличиваются с  $1,3 \cdot 10^{-3}$  до  $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  по мере повышения  $S$  с 1 до 3.

Другим фактором, позволяющим ускорить процесс ГК, является температура. На рис. 3 представлены кинетические кривые процесса ГК  $K_2ZrF_6$  с помощью 2,7М раствора КОН ( $S = 1$ ) при разных температурах.

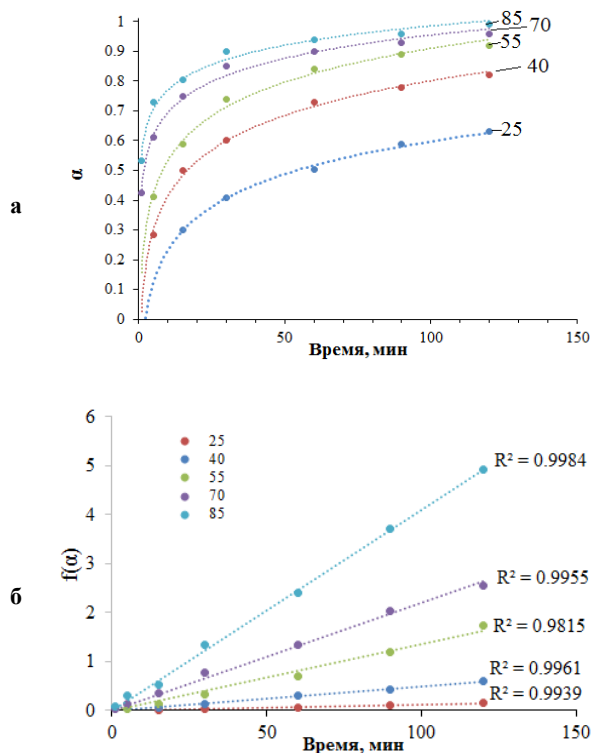


Рис. 3. Влияние температуры и длительности контакта фаз на степень конверсии  $K_2ZrF_6$

**Жуков Александр Васильевич** к.х.н., ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Чижевская Светлана Владимировна** д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Пьяе Пью**, студент магистратуры кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Мин Зин У**, студент магистратуры кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

#### Литература

- Сахаров В.В., Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Апраксин И.А. О свойствах гидроокисей гафния и циркония // Ж. неорган. химии. 1972. Т. 17. Вып. 9. С. 2392-2298.
- Жуков А.В., Быданов Б.А., Дронов Д.В., Клименко О.М., Чижевская С.В. Гетерофазный синтез гидроксидов циркония их оксихлоридов циркония // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. № 9. С. 51-54.
- Жуков А.В., Чижевская С.В., Клименко О.М. Гетерофазная конверсия фтороцирконатов калия в гидроксиды циркония растворами КОН // Успехи в химии и химической технологии 2008. Т. XXII. № 8. С. 34-38.

*Zhukov Alexander Vasil'evich\**, *Chizhevskaya Svetlana Vladimirovna*, *Pyae Phyoo*, *Min Zin Oo*

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

\* e-mail: lexzhukov@yandex.ru

## THE KINETIC REGULARITIES OF HETEROPHASE CONVERSION OF $K_2ZrF_6$ INTO ZIRCONIUM HYDROXIDE

### Abstract

The regularities of heterophase conversion of potassium hexafluorozirconate into zirconium hydroxides using weak and strong bases related to influence of nature base, ratio of reactants and the temperature of process have been studied. The equation which well describe the process of heterophase conversion at intermixing of reactants have been selected. The velocity process constants have been calculated.

**Key words:** heterophase conversion, potassium hexafluorozirconate, zirconium hydroxide, kinetics



УДК 546.791

Г. Д. Поленов\*, С.А. Хаустов, С.В. Чижевская, А.В. Жуков, О.М. Клименко

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

\* e-mail: georgij-polenov@yandex.ru

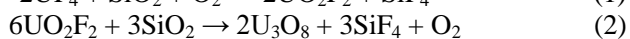
## КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА С МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫМ КВАРЦЕМ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

На основании изучения кинетики твердофазного взаимодействия в системе обедненный тетрафторид урана – механоактивированный кварц и аппроксимации полученных кинетических кривых известными уравнениями уточнен механизм и рассчитана энергия активации стадий процесса.

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

**Введение.** В настоящее время проблема обращения с обедненным гексафторидом урана (ОГФУ), значительное количество которого накоплено и хранится в стальных контейнерах на открытых полигонах, продолжает оставаться актуальной. Существенно снизить экологическую опасность хранения можно путем конверсии ОГФУ в более безопасные формы – обедненный тетрафторид урана (ОТФУ) или оксиды урана. Наиболее перспективными считаются двухступенчатые процессы, предусматривающие перевод ОГФУ сначала в ОТФУ, а затем в оксиды [1,2]. Следует отметить, что если первый процесс достаточно хорошо изучен и даже предложены различные промышленные варианты его реализации [1,3], то второй все еще находится в стадии изучения.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан вариант конверсии ОТФУ в оксиды урана с использованием механоактивированного кремнезема [4,5], позволяющий существенно снизить температуру твердофазного взаимодействия. Согласно [6], взаимодействие тетрафторида урана с механоактивированным кварцем в воздушной среде в условиях отсутствия принудительного удаления газообразных продуктов реакции протекает ступенчато и может быть описано реакциями 1-2:



С целью получения дополнительной информации о механизме нами изучена кинетика процесса твердофазного взаимодействия ОТФУ с механоактивированным кварцем в кислородсодержащей среде в изотермическом режиме (400–700°C) при принудительном удалении газообразного продукта реакции.

**Методическая часть.** В экспериментах использовали монофазный ОТФУ ( $m\text{-UF}_4$  (JCPDS, № 32-1401)), полученный восстановлением ОГФУ неперелетными органическими галогенопроизводными. Суммарное содержание

примесей в ОТФУ – менее 0,1% масс., в кварце – менее 0,2 % масс.

Механическую активацию кварца, как и в работах [6,7], проводили в планетарно-центробежной 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 варьировали от 5 до 60 мин.

Для установления фазового состава образцов использовали дифрактометр D2 PHASER, Bruker (программное обеспечение DIFFRAC.SUITE). Морфологию соединений изучали с использованием электронного микроскопа Vega 3 (Tescan).

Навески реагентов рассчитывали по уравнению (3) с учетом содержания примесей в реагентах:



Эффективность твердофазного взаимодействия оценивали по степени превращения кварца ( $\alpha$ ) по уравнению (4):

$$\alpha = \frac{\Delta m_n}{\Delta m_m} \cdot 100\% \quad (4)$$

где  $\Delta m_n$  – практическая убыль массы за время изотермической выдержки ( $\tau_{\text{ИВ}}$ ),  $\Delta m_m$  – теоретическая убыль массы смеси по уравнению (3).

Гомогенизированные в вибромельнице ММ-400 (REITSCH) и осушенные смеси в корундовых лодочках помещали в предварительно нагретую до заданной температуры горизонтальную трубчатую печь, продуваемую осушенным воздухом. После изотермической выдержки в течение заданного времени (от 5 до 120 мин), лодочки извлекали, охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивали.

**Результаты и обсуждение.** По данным электронной микроскопии ОТФУ – сильно агрегированный материал, содержащий пластинчатые кристаллы гексагональной формы длиной до 5 мкм и толщиной до 2 мкм. Исходный кремнезем –  $\alpha$ -кварц (JCPDS, № 85-1054) – крупные



зерна размером до 500 мкм; механоактивированный кварц – рентгеноаморфный агрегированный (средний размер агрегатов ~ 4 мкм) порошок с размером частиц ~100 нм.

Кинетические зависимости степени превращения кварца от длительности изотермической выдержки смеси имеют вид кривых с насыщением. Как и следовало ожидать, степень превращения значительно зависит от длительности механической активации кварца и температуры проведения процесса.

Аппроксимация кинетических зависимостей известными уравнениями показала, что лимитирующей стадией взаимодействия в системе ОТФУ – механоактивированный кварц в среде осушенного воздуха является диффузия реагентов к реакционной границе (или отвод реагентов от нее). Конверсия хорошо описывается ( $R^2 > 0,99$ ) уравнением Таммана (уравнение 5), учитывающим, что в ходе реакции концентрация неравновесных дефектов, значительно повышающих диффузионную подвижность реагента, со временем уменьшается.

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k \cdot \ln \tau \quad (5)$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k \cdot \tau \quad (6)$$

Однако при высоких значениях выхода реакции (рис. 1) процесс твердофазного взаимодействия ОТФУ с активированным кварцем ( $\tau_{МА} = 60$  мин) лучше описывается уравнением сжимающейся сферы (уравнение 6), вероятно, потому, что к этому моменту ( $\alpha \approx 0,9$ ) аморфизированная поверхность частиц кварца уже полностью прореагировала и в реакцию вступает практически не имеющая дефектов часть зерна.

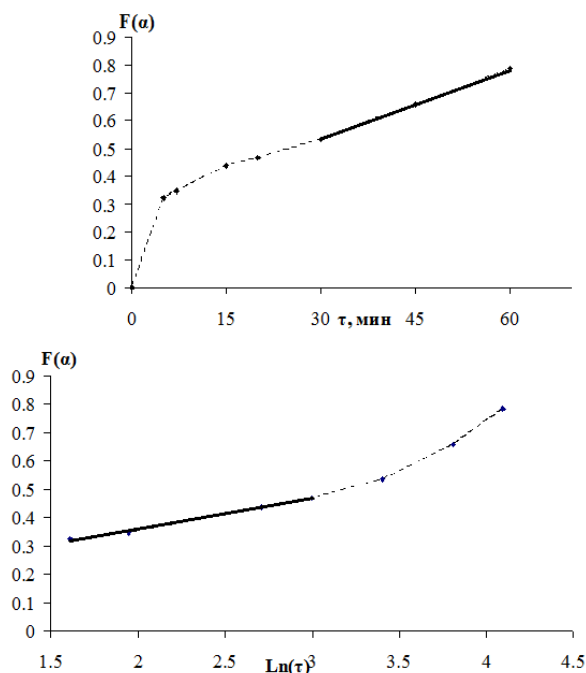


Рис. 1. Проверка применимости уравнения сжимающейся сферы и уравнения Таммана для описания кинетики реакции твердофазного взаимодействия при 700°C

Это подтверждают результаты РФА механоактивированного кварца (даже при  $\tau_{МА} = 60$  мин степень кристалличности  $> 60\%$ ) и результаты РФА образцов после отжига при 1250°C образцах (содержание фазы  $\alpha$ -кристобалита не превышает 70%, что свидетельствует о неполной аморфизации частиц кварца и сохранении центральной частью зерен кристаллической, практически лишенной дефектов структуры кварца).

С учетом того, что оба уравнения опираются на геометрическую модель реакции Яндера, можно заключить, что в ходе реакции происходит диффузия механоактивированного кварца к ОТФУ, по поверхности которого проходит фронт реакции. В пользу этого свидетельствуют результаты СЭМ, согласно которым октаоксид триурана сохраняет морфологические особенности обедненного тетрафторида урана.

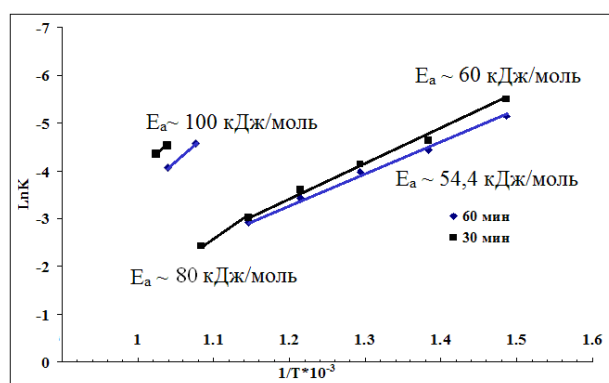


Рис. 2. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$

С целью определения энергии активации каждой из стадий процесса твердофазного взаимодействия были проведены эксперименты с кварцем, активированным в течение 30 и 60 мин, при разных температурах (рис. 2) ( $\tau_{ИВ} = 60$  мин).

На графике зависимости  $\lg K$  от обратной температуры при  $\sim 600^\circ\text{C}$  присутствует перегиб (обозначен лишь для кварца с  $\tau_{МА} = 30$  мин), обусловленный сменой механизма взаимодействия: реакция по уравнению 1 практически завершается и начинается взаимодействие промежуточного продукта – фторида уранила с  $\text{SiO}_2$  (уравнение 2). Это подтверждают результаты РФА: в продуктах твердофазного взаимодействия при  $\alpha > 0,5$  присутствуют лишь фазы  $\text{UO}_2\text{F}_2$ , кварца и продукта реакции – октаоксида триурана.

Обработка кинетических кривых с помощью уравнения сжимающейся сферы позволила определить энергию активации процесса взаимодействия фторида уранила с практически не имеющими дефектов частями зерна кварца ( $E_a \sim 100$  кДж/моль), что почти на 20% больше, чем в случае с кварцем, механоактивированным в течение 30 мин ( $\sim 80$  кДж/моль).

*Поленов Георгий Дмитриевич аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Хаустов Сергей Андреевич студент 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Чижевская Светлана Владимировна д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Жуков Александр Васильевич к.х.н., ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Клименко Ольга Михайловна, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

### Литература

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. Bulko J., Schlier D. Recovery of high value fluorine products from uranium hexafluoride conversion. In: WM'99 Conf. February, 28 – March, 1, 1999. [Электронный ресурс] – 1 CD-ROM.
3. Орехов В. Т., Рыбаков А. Г., Шаталов В. В. Использование обедненного гексафторида урана в органическом синтезе. – М.: Энергоатомиздат, 2007. – 112 с.
4. Магомедбеков Э. П., Чижевская С. В., Жуков А. В. и др. Способ получения тетрафторида кремния и диоксида урана из тетрафторида урана. // Патент России № 2538700 С2. 2015. Бюл. № 1.
5. Чижевская С. В., Магомедбеков Э. П., Жуков А. В. и др. Способ получения тетрафторида кремния и октаоксида триурана из тетрафторида урана. // Патент России № 2549415 С2. 2015. Бюл. №12.
6. Чижевская С. В., Магомедбеков Э. П., Жуков А. В. и др. Взаимодействие тетрафторида урана с механоактивированным кварцевым концентратом в воздушной среде в условиях отсутствия принудительного удаления газообразных продуктов реакции // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 10. – С. 24-31.
7. Магомедбеков Э. П., Чижевская С. В., Давыдов А. В. и др. Твердофазное взаимодействие механоактивированного кремнезема с тетрафторидом урана в условиях отсутствия перемешивания компонентов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 10. – С. 3-9.

*Polenov Georgij Dmitrievich\*, Khaustov Sergey Andreevich, Chizhevskaya Svetlana Vladimirovna, Zhukov Alexander Vasil'evich, Klimenko Olga Mikhailovna*

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

\* e-mail: georgij-polenov@yandex.ru

### THE KINETICS OF SOLID-PHASE INTERACTION DEPLETED URANIUM TETRAFLUORIDE WITH MECHANICALLY ACTIVATED QUARTZ IN OXYGEN-CONTAINING MEDIUM

#### Abstract

The mechanism based on the study of the kinetics of solid-phase interaction in the system depleted uranium tetrafluoride – mechanically activated quartz and the approximation of obtained kinetic curves by known equations has been clarified. Also activation energy has been calculated.

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

УДК 66.061.351, 661.865

Ю.В. Плетюхина<sup>1</sup>, Н.С. Савельев<sup>1</sup>, С.С. Шулин<sup>1\*</sup>, С.В. Чижевская<sup>1</sup>, Ж.Н. Галиева<sup>2</sup><sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Россия, Миусская пл., д. 9

<sup>2</sup>ООО «Лаборатория Инновационных Технологий» группы компаний «Скайград», г. Королёв, Россия

141090, г. Королёв, ул. Пионерская, д.1, стр. 4

\*e-mail: ShulinSergei@yandex.ru

**РЕЭКСТРАКЦИЯ СУММЫ РЗЭ И ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЗЭ СРЕДНЕЙ ГРУППЫ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ СМЕСИ ЭКСТРАГЕНТОВ (30%СУАНЕХ-572 + 10%ТБФ)**

Определены оптимальные режимы реэкстракции средней группы РЗЭ азотной кислотой из смеси 30% Суанех-572 + 10%ТБФ в углеводородном растворителе. Рассчитано количество ступеней для реэкстракции Sm, Eu и Gd с использованием 2М HNO<sub>3</sub>. Обоснован режим работы реэкстракционной и промывной частей разделительного каскада для опытно-промышленных испытаний технологии разделения средней группы РЗЭ из нитратных сред в полном цикле.

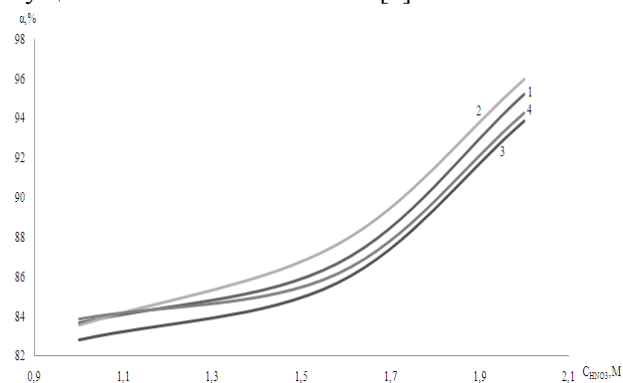
**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, средняя группа РЗЭ, реэкстракция, промывка, азотная кислота, смесь экстрагентов, Суанех-572, ТБФ

В настоящее время для разделения средней и тяжелой групп РЗЭ широко применяют фосфорорганические кислоты (ФОК) различных производителей [1,2], так как они обеспечивают более высокие коэффициенты разделения смежных редкоземельных элементов, чем ТБФ [1-3]. Коэффициенты распределения (D) РЗЭ при экстракции ФОК возрастают в ряду: фосфиновые (бис(2,4,4-триметилпентил), Суанех-272), < фосфоновые (этилгексилфосфоновая кислота моно-2-этилгексилового эфира, P507) < фосфорные (ди-2-этилгексилфосфорная кислота, Д2ЭГФК) [3]. С увеличением значений D снижается реэкстракция [1-4], поэтому для полной реэкстракции РЗЭ применяют концентрированные растворы кислот [1,2]. Проводить реэкстракцию разбавленными растворами кислот позволяет применение смесей экстрагентов [1,2]. Фирмой СУТЕС (США) предложен (2013 г.) экстрагент, представляющий собой смесь фосфоновых и фосфиновых кислот (Суанех-572), использование которого в смеси с нейтральными фосфорорганическими соединениями (НФОС) увеличивает насыщение и реэкстрагирующую способность экстракционной смеси, но незначительно снижает селективность процесса [4]. В связи с этим изучение процесса реэкстракции РЗЭ из смеси экстрагентов на основе ФОК и НФОС имеет важное теоретическое и практическое значение.

Целью настоящей работы являлось установление оптимальных условий реэкстракции средней группы РЗЭ и индивидуальных РЗЭ из предельно насыщенной смеси 30%-го Суанех-572 и 10%-го ТБФ в углеводородном разбавителе РЭД-3М.

Эксперименты по реэкстракции проводили при интенсивном перемешивании в течение 20 минут

при комнатной температуре. Исходную органическую фазу предварительно насыщали РЗЭ при соотношении фаз О : В = 1 : 3 и анализировали на содержание суммы РЗЭ ( $\Sigma$ РЗЭ) и индивидуальных РЗЭ методом АЭС ИСП (ICAP 6000 Series, Thermo Scientific, США). Состав насыщенного экстрагента, масс. %: Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 66,3, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13,90, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19,80 ( $C(\Sigma$ РЗЭ) = 32,01 г/л). После разделения фаз органическую фазу подвергали минерализации хлорной кислотой. Подготовку водной фазы (реэкстракта) к анализу осуществляли в соответствии с [5].



**Рис. 1.** Влияние концентрации азотной кислоты на степень реэкстракции  $\Sigma$ РЗЭ(4) и индивидуальных РЗЭ (1 – Sm, 2 – Eu, 3 – Gd)

На рис. 1 приведены зависимости степени реэкстракции РЗЭ ( $\alpha$ ) растворами азотной кислоты различной концентрации.

Можно видеть, что степень реэкстракции РЗЭ повышается с увеличением концентрации азотной кислоты с 83-84% (1М HNO<sub>3</sub>) до 94-96% (2М HNO<sub>3</sub>).

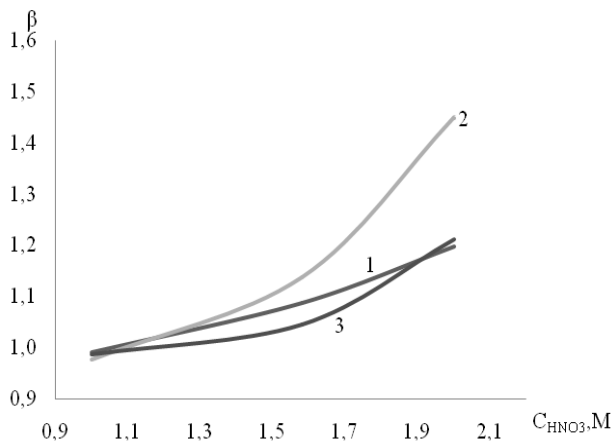


Рис. 2. Влияние концентрации азотной кислоты на коэффициенты разделения РЗЭ при рекстракции (1 –  $\beta_{Gd/Eu}$ , 2 –  $\beta_{Gd/Sm}$ , 3 –  $\beta_{Eu/Sm}$ )

Сопоставление значений коэффициентов разделения индивидуальных редкоземельных элементов средней группы при рекстракции (рис. 2) показывает, что при использовании 2М  $HNO_3$  значения коэффициентов разделения по линии гадолиний–самарий –  $\beta_{Gd/Sm}=1.45$  и по линии европий–самарий –  $\beta_{Eu/Sm}=1.21$  делают возможным выделение самария последовательной рекстракцией.

На рисунке 3 приведены изотермы рекстракции  $\Sigma$ РЗЭ (концентрации приведены по элементам) и индивидуальных РЗЭ (Sm, Eu и Gd) раствором 2М  $HNO_3$ .

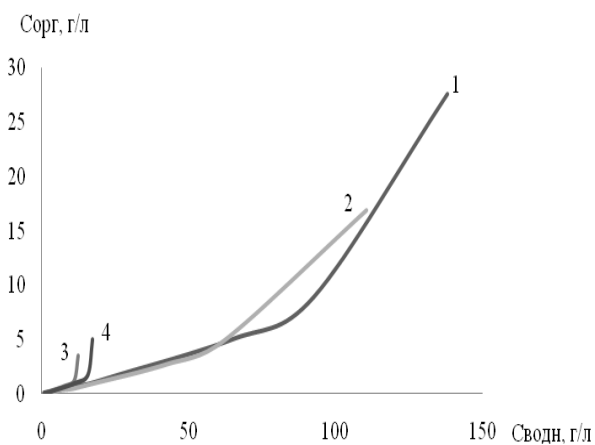


Рис. 3. Изотермы рекстракции  $\Sigma$ РЗЭ (1), Sm (2), Eu (3) и Gd (4)

При определении количества ступеней, необходимых для рекстракции, исходили из достижения полной рекстракции  $\Sigma$ РЗЭ, при

определении количества ступеней на промывную часть каскада – из максимального селективного извлечения самария (европий и гадолиний оставались в органической фазе).

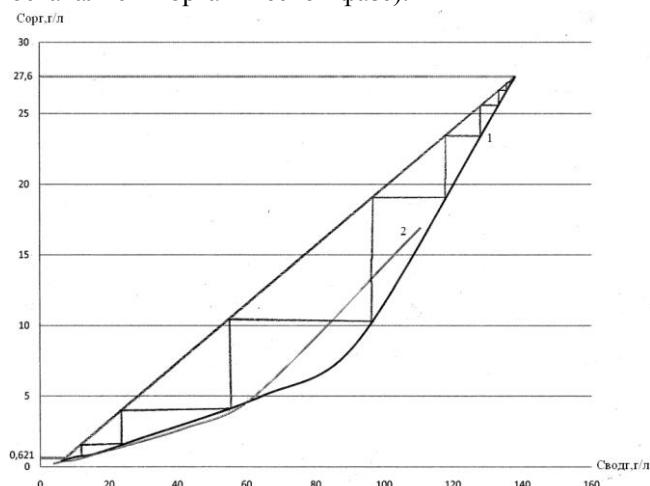


Рис. 4. Определение количества ступеней промывной части каскада (1 –  $\Sigma$ РЗЭ, 2 – Sm)

Графическим методом определено количество ступеней, необходимых для рекстракции суммы РЗЭ, а также селективной рекстракции самария (рис. 4). Установлено, что для полного извлечения Sm из смеси экстрагентов в водную фазу необходимо 7 ступеней, при этом Eu и Gd остаются в органической фазе.

На основании полученных результатов обоснованы оптимальные режимы работы рекстракционной и промывной части экстракционного разделительного каскада для проведения опытно-промышленных испытаний технологии разделения редкоземельных элементов средней группы с использованием смеси 30%-го Суапех-572 и 10%-го ТБФ в углеводородном разбавителе РЭД-3М из нитратных сред в полном цикле.

Результаты испытаний опытно-промышленного каскада центробежных экстракторов подтвердили данные лабораторных экспериментов (полное извлечение Sm в конце промывной части каскада за 7 ступеней и получение промывного раствора по составу идентичному исходному раствору, и полное извлечение в рекстракт Eu и Gd в рекстракционной части каскада).

Работа выполнена в ООО «ЛИТ» группы компаний «Скайград».

**Юлия Владимировна Плетюхина**, студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Никита Сергеевич Савельев**, студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

*Шулин Сергей Станиславович, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Чижевская Светлана Владимировна, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Галиева Жанетта Николаевна, к.т.н., заместитель генерального директора ООО «Лаборатория Инновационных Технологий» группы компаний «Скайград», Россия, г. Королёв*

### Литература

1. Yanliang Wang, Fujian Li, Zeyuan Zhao, Yamin Dong, Xiaohu Sun. The novel extraction process based on CYANEX® 572 for separating heavy rare earths from ion-adsorbed deposit // Separation and Purification Technology. – 2015. – V. 151. № 4. – P. 303-308.
2. Renata D. Abreu, Carlos A. Morais. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents // Minerals Engineering. – 2014. – № 61. – P. 82-87.
3. Маккалум Т., Содерсторм М., Куилодран А., Яковлевич Б. Жидкостная экстракция РЗЭ с использованием экстрагента Суанех-572. Актуальные вопросы получения и применения РЗЭ: Сб. материалов международной научно-практической конференции. М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ». – 2014. – С. 184-186.
4. Абрамов А. М., Галиева Ж. Н., Соболев Ю. Б., Шулин С. С., Кулагин Б. Р. Исследования по экстракционному разделению технических редкоземельных концентратов фосфорсодержащими экстрагентами ТБФ и Суанех 572 // Цветная металлургия. – 2015. – Вып. 4. – С. 61-66.
5. Thermo Fisher Scientific iCAP 6000 Series User Guide. – V3.1. – 2012. – 20 p.

*Pletuhina Julia Vladimirovna<sup>1</sup>, Saveliev Nikita Sergeevich<sup>1</sup>, Shulin Sergei Stanislavovich<sup>1\*</sup>, Chizhevskaya Svetlana Vladimirovna<sup>1</sup>, Galieva Ghanetta Nikolaevna<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup> The Laboratory of Innovative Technology» group of companies «Skaigrad», Korolev, Russia

\*e-mail: ShulinSergei@yandex.ru

### **THE STRIPPING OF REE SUM AND INDIVIDUAL REE OF THE MIDDLE GROUP BY NITRIC ACID FROM THE MIXTURE OF EXTRACTANTS (30% CYANEX-572 + 10% TBP)**

#### **Abstract**

The optimal conditions of the middle group of REE stripping by nitric acid from the mixture of 30% Cyanex-572 + 10% TBP in hydrocarbon diluents have been established. The number of step for the stripping of Sm, Eu and Gd using 2M HNO<sub>3</sub> has been calculated. The mode of the stripping and the scrubbing of separating stage for the pilot plant testing of separating REE from nitrate medium in the complete cycle have been substantiated.

**Key words:** rare earth elements, rare earth elements of middle group, stripping, scrubbing, nitric acid, mixture of extractants, Cyanex-572, TBP

УДК 661.834:661.882.27

П.В. Корнев<sup>1\*</sup>, А.В. Жуков<sup>1</sup>, С.В. Чижевская<sup>1</sup>, А.А. Гасанов<sup>2</sup><sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

<sup>2</sup> Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности», Москва, Россия

119017, Москва, Большой Толмачевский переулок, д. 5, стр. 1

\*e-mail: pas-kornev@rambler.ru

**СИНТЕЗ  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , ДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДОМ**

Показана возможность повышения удельной емкости пентатитаната лития, синтезированного методом твердофазного синтеза при температуре  $850^\circ\text{C}$  из гомогенизированной смеси наноразмерных порошков рутила и карбоната лития, за счет введения добавок углерода в виде активного угля.

**Ключевые слова:** пентатитанат лития, рутил, карбонат лития, активный уголь, твердофазный синтез, удельная разрядная емкость

Современные требования к аккумуляторам предполагают их долговечность, безопасность и надежность в работе. Этим требованиям удовлетворяют перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), которые широко применяются в различных областях техники. Одним из наиболее перспективных анодных материалов для ЛИА считается пентатитанат лития (кубическая шпинель  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), теоретическая удельная емкость заряда которого составляет  $175 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ , однако, на практике она обычно не превышает  $150\text{--}160 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ . К недостаткам  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  относят также низкую электрическую проводимость, которую пытаются повысить за счет формирования композитов с углеродом, серебром, медью, увеличения поверхности соприкосновения электрода и электролита при уменьшении размера частиц, которые во избежание агрегации необходимо защищать оболочкой из углерода (см. обзор [1]).

Источником углерода могут служить различные органические (например, сахар, крахмал, полимеры, кислоты) и неорганические (например, графит) вещества. В связи с этим методы синтеза  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , направленные на улучшение его электрохимических характеристик продолжают оставаться актуальными.

Обзор литературы по методам синтеза  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  свидетельствует о том, что наибольшее распространение получил твердофазный синтез из смеси стехиометрических количеств оксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) и карбоната ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) или гидроксида ( $\text{LiOH}$ ) лития, который требует сравнительно невысоких ( $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) температур, но длительной (до 20 ч) изотермической выдержки [2,3]. К недостаткам метода можно также отнести большой размер частиц, широкий интервал размеров частиц, неконтролируемую и неравномерную морфологию. Все это обусловлено низкой реакционной способностью  $\text{TiO}_2$ .

В [4,5] нами показано, что предварительная механоактивация (МА) смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с высокотемпературной модификацией диоксида титана – рутилом в планетарной мельнице Pulverisette–7 (Fritsch, барабаны и шары из ЧСДЦ) в

течение 60 мин обеспечивает существенное сокращение длительности изотермической выдержки (до 4 ч), но не позволяет получить монофазный  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  при термообработке смеси при температуре  $800^\circ\text{C}$  из-за намола материала мельницей гарнитуры ( $t\text{-ZrO}_2$ ). Синтезированные в этих условиях порошки были сложены агрегатами размером  $4\text{--}10 \text{ мкм}$  из частиц с формой, близкой к сферической ( $170\text{--}250 \text{ нм}$ ) [4]. Электрохимические свойства продукта нами не изучались.

**Целью** настоящей работы являлось изучение возможности повышения удельной емкости пентатитаната лития путем твердофазного синтеза его из гомогенизированной (механически не активированной) смеси наноразмерных порошков прекурсоров (рутила и карбоната лития) с добавками углерода в виде активного угля.

**Методическая часть.** В качестве исходных веществ использовали рутил ( $\text{TiO}_2$ ) «осч» со средним размером частиц  $\sim 10 \text{ нм}$ , карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) «х.ч.» со средним размером  $70 \text{ нм}$  и предварительно измельченный растиранием в ступке активный уголь марки ДАК-5 (10-20% масс. от суммы нанореагентов, средний размер частиц  $\sim 100 \text{ мкм}$ ). Смеси подвергали гомогенизации с помощью вибрационной дисковой мельница RS 200, «Retsch» (Германия) в течение 30 минут, число оборотов варьировали от 200 до 700 в минуту.

Гомогенизированную смесь (с добавкой угля и без него) в корундовых лодочках помещали в электрическую печь SNOL 6,7/1300, Россия. Термообработку проводили при температуре  $850^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $7^\circ\text{C/мин}$ ). Длительность изотермической выдержки ( $\tau_{\text{ив}}$ ) варьировали от 6 до 10 ч.

Содержание углерода в продуктах синтеза определяли на газоанализаторе CS844 фирмы LECO, США.

Рентгенофазовый анализ исходных веществ и продуктов синтеза проводили на дифрактометре D2 Phaser «Bruker», Германия.

Определение емкости полученных образцов проводили в институте «Физической химии и

электрохимии им. А.Н. Фрумкина», РАН. Пробоподготовку проводили следующим образом. Вначале к подложке из титана в виде фольги с помощью контактной сварки приваривали токоотводы. Затем готовили электродную массу путем смешения основного продукта –  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (85%) с ацетиленовой сажей (10%) и связующим – поливинилиденфторид в N-метилпирролидоне (5%). Массу гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 в течение 10 минут и наносили на подложку скальпелем. Полученные электроды сушили при  $90^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу до полного удаления N-метилпирролидона, после чего их подвергали прессованию ручным прессом (давление  $1000 \text{ кг/см}^2$ ) и повторно сушили в течение 8 часов в вакууме (температура  $120\text{-}130^\circ\text{C}$ ) до полного удаления остатков воды. Масса пентатитаната лития на электродах составляла в среднем 30 мг.

Электрохимические исследования электродов проводили в герметичной фторопластовой ячейке с плотной сборкой электродного пакета и полипропиленовым сепаратором, пропитанным электролитом в виде 1M раствора  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбонат-диэтилкарбонат-диметилкарбонат в соотношении 1 : 1 : 1. Ячейки собирали в боксе в атмосфере аргона.

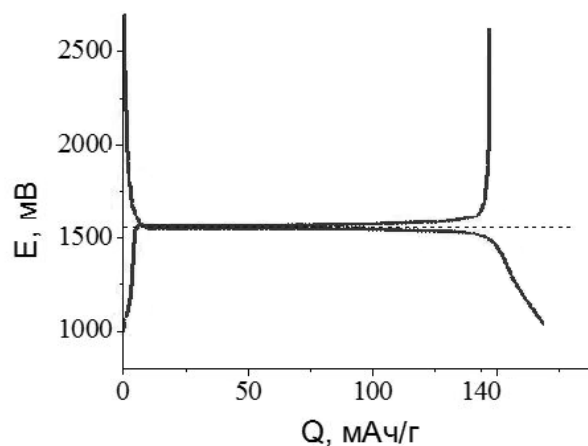
**Обсуждение результатов.** По данным РФА, несмотря на отсутствие механической активации, все синтезированные образцы представляли собой монофазный пентатитанат лития –  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  со средним размером кристаллитов, близким к полученному нами в работе [4] при температуре  $800^\circ\text{C}$  ( $\tau_{\text{ИВ}}$ ) –  $180\text{-}200 \text{ нм}$ .

В таблице 1 представлено влияние на величину удельной разрядной емкости образцов длительности изотермической выдержки смесей с разным содержанием углерода.

**Таблица 1. Влияние длительности изотермической выдержки гомогенизированных смесей на содержание углерода в продуктах синтеза и величину удельной емкости.**

Образец	Содержание углерода, % масс.	$\tau_{\text{ИВ}}$ , ч	Содержание углерода в, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , % масс.	Удельная разрядная емкость, $\text{мА}\cdot\text{ч/г}$
1	0	10	0	100
2	10	6	0,31	120
3	15	6	0,36	120
4	15	8	0,38	130
5	20	8	0,40	140

Можно видеть, что добавки активного угля к смеси наноразмерных реагентов способствуют увеличению удельной разрядной емкости. Наибольшее значение ( $140 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ ) по сравнению с образцом сравнения – без добавки углерода,  $\tau_{\text{ИВ}} = 10 \text{ ч}$  ( $100 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ ) получено при содержании углерода в пентатитанате лития 0,40% масс. ( $\tau_{\text{ИВ}} = 8 \text{ ч}$ ).



**Рис. 1. Зарядная и разрядная кривые образца  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с содержанием углерода 0,4 %**

Представленная на рисунке 1 зарядно-разрядная кривая для образца № 5 характеризуется выраженным плато, отвечающем рабочему напряжению 1550 мВ.

Полученные результаты позволяют заключить, что использованная методика твердофазного синтеза – гомогенизация смеси наноразмерных порошков прекурсоров с добавками крупнодисперсного активного угля и последующая термообработка при температуре  $850^\circ\text{C}$  в течение 8 ч позволили существенно (в 1,4 раза) повысить удельную емкость по сравнению с образцом сравнения (без добавок углерода), но для достижения необходимой величины ( $160\text{-}170 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ ) очевидна необходимость использования либо другого аппарата для гомогенизации смеси, либо применения механической активации.

Представляется, что повышение удельной емкости образцов в использованном варианте методики твердофазного синтеза может быть достигнуто путем использования механоактивированного активного угля или предварительной механической активацией всей смеси в режимах, не допускающих ее загрязнения.

Не исключено, что более эффективным может оказаться менее энергозатратный, чем твердофазный синтез, глицин-нитратный метод, который не только обеспечивает меньший размер кристаллитов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $100 \text{ нм}$ ) [5], но и высокие электрохимические характеристики [6,7].



**Корнев Павел Валентинович** аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Жуков Александр Васильевич** к.х.н., ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Чижевская Светлана Владимировна** д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Гасанов Ахмедали Амралы оглы**, к.х.н., руководитель отделения особо чистых веществ АО «ГИРЕДМЕТ», Россия Москва

### Литература

1. Коштыял Ю. М. Соединения титана в литий ионных аккумуляторах. [Электронный ресурс] URL: [http://www.nanometer.ru/2008/01/19/titanium\\_dioxide\\_5721.html](http://www.nanometer.ru/2008/01/19/titanium_dioxide_5721.html) (дата обращения 25.05.2016).
2. Guerfi A., Charest P., Kinoshita K. et al. Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium ion storage negative electrode // Journal of Power Sources. 2004. V. 126. P. 163-168.
3. Shen Y., Søndergaard M., Christensen M. et al. Solid state formation mechanism of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  from anatase  $\text{TiO}_2$  source // Chem. of Materials. 2014. V. 26. P. 3679-3686.
4. Жуков А. В., Чижевская С. В., Дронов Д. В., Корнев П. В., Панов В. А. Твёрдофазный синтез  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  / Тез. докл. V Межд. конф. От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологии к наноиндустрии. Ижевск: Изд-во ИжГТУ им. М.Т. Калашникова, 2015. С. 67-69.
5. Бабенко А. С., Корнев П. В., Жуков А. В., Чижевская С. В. Синтез  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Сб. научн. трудов Успехи в химии и хим. технологии. XI Межд. конгресс молодых ученых по химии и хим. технологии «МКХТ-2015». Т. XXIX. № 6. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. С. 88-89.
6. Prakash A. S., Manikandan P., Ramesha K. et al. Solution-combustion synthesized nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as high-rate performance Li-ion battery anode // Chem. of Materials. 2010. V. 22. P. 2857-2863.
7. Long-Jiao Chang, Shao-Hua Luo, Hai-Liang Zhang et al. Synthesis and performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials using the PVP-assisted combustion method // Chinese Chemical Letters. 2014 V. 25. № 12. P. 1569-1572.

*Kornev Pavel Valentinovich*<sup>1\*</sup>, *Zhukov Alexander Vasil'evich*<sup>1</sup>, *Chizhevskaya Svetlana Vladimirovna*<sup>1</sup>, *Gasnov Akhmedaly Amirali ogly*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\*\*JSC "Giredmet" SRC RF, Moscow, Russia.

\* e-mail: pas-kornev@rambler.ru

### THE SYNTHESIS OF $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ DOPANTED WITH CARBON

#### Abstract

The possibility to increase the specific capacitance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtained by solid-phase synthesis at a temperature of 850°C from homogenized mixture of nanopowders of lithium carbonate and rutile, by introducing carbon additives in the form of activated coal, has been shown.

**Key words:**  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , rutile, lithium carbonate, activated coal, solid phase synthesis, specific discharge capacity.



УДК 546.6

А.Б. Арзманова<sup>1\*</sup>, Е.А. Данилова<sup>2</sup>, С. В. Чижевская<sup>1</sup>, А.В. Жуков<sup>1</sup><sup>1</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

<sup>2</sup> Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности», Москва, Россия

119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., дом 5, стр. 1

\*e-mail: aisa.arzmanova@mail.ru

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И ЕВРОПИЯ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ**

Подтверждены закономерности синтеза нанопорошков оксидов европия путем термического разложения различных прекурсоров. Показана возможность существенного ускорения синтеза за счет применения распылительной сушилки.

**Ключевые слова:** оксид европия, оксид иттрия, нанопорошок, синтез, термическое разложение

Оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) благодаря их уникальным физико-химическим свойствам широко используются в различных областях науки и техники: оптика, конструкционная керамика, катализаторы, люминофоры, лазеры, системы связи, управления и навигации (судостроение, авиационно-космическая и компьютерная техника), квантовые генераторы и др.

Важным фактором управления физико-химическими свойствами современных функциональных оксидных наноматериалов является их микроструктура, которая в значительной степени зависит от природы прекурсоров (соединений, используемых для их получения) и определяет температурный интервал образования оксидной фазы. В работах [1,2] при изучении условий получения наноразмерных порошков оксидов церия, иттрия и иттербия путем термического разложения исходных соединений установлено влияние природы прекурсоров (гидроксидов, карбонатов, оксалатов) на микроструктуру порошков и исследована устойчивость к росту кристаллитов оксидов при изменении температуры и длительности термообработки. Детальное изучение авторами [1,2] стабильности микроструктуры оксидов при термическом воздействии, а также морфологических особенностей и дисперсности образующихся нанокристаллических порошков выполнено с учетом прикладных аспектов технологии (необходимость обеспечения постоянства эксплуатационных свойств функциональных материалов).

**Цель** настоящей работы – на примере синтеза нанопорошков оксидов европия подтвердить закономерности, связанные с влиянием природы прекурсоров, изучить устойчивость к росту кристаллитов наноксидов при изменении температуры и длительности термообработки и показать на примере карбоната иттрия возможность существенного сокращения длительности синтеза прекурсоров за счет ускорения процесса сушки.

**Методическая часть.** Синтез прекурсоров нанопорошков оксидов европия и иттрия проводили

в тех же условиях, что и в работе [1]: осаждение при перемешивании из растворов нитратов с концентрацией ~ 50 г/л по  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  с помощью соответствующего реагента – карбоната аммония и щавелевой кислоты (250 г/л) или аммиака (6,5М) соответственно карбонатов, оксалатов, гидроксидов.

Полученные осадки фильтровали, промывали дистиллированной водой при температуре 30°C, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 50 часов, после чего подвергали термическому разложению до оксидов в интервале температур 620-1000°C (длительность изотермической выдержки,  $\tau_{\text{ив}}$  варьировали от 2 до 6 ч).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «D2 Phaser» (Bruker). Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных JCPDS-PDF2. Обработку данных РФА осуществляли с помощью программы DIFFRAC.EVA, размер кристаллитов оценивали по формуле Дебая-Шеррера.

В табл. 1 представлены результаты экспериментов по влиянию режимов термического разложения различных прекурсоров на размеры кристаллитов в полученном оксиде европия.

Как и следовало ожидать, повышение температуры термообработки способствует увеличению размера кристаллитов оксида европия: при температуре 1000°C они увеличивается почти в 2 раза по сравнению с размерами кристаллитов в оксидах, полученных при температурах менее 800°C.

Можно видеть, что наименьшие размеры кристаллитов наблюдаются в оксидах, полученных термоллизом гидроксида европия. Кроме того, в случае гидроксида европия (в отличие от карбоната и оксалата) слабо, но проявляется влияние длительности изотермической выдержки на размер кристаллитов в оксиде европия (ср.: 20 нм при  $\tau_{\text{ив}} = 2$  ч и 25 нм при  $\tau_{\text{ив}} = 6$  ч при 680°C).

По результатам экспериментов наибольшей устойчивостью к росту размера кристаллитов обладают оксиды европия, полученные из

карбонатов. Похожая картина наблюдалась для порошков  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  [2]: размер кристаллитов (в среднем 20-25 нм) увеличивался до 33-46 нм при повышении температуры от 600°C до 1000°C (меньшие размеры кристаллитов могут быть связаны с некоторым различием в методике получения прекурсоров).

Таблица 1 – Влияние режимов термолиза прекурсоров на размеры кристаллитов в оксиде европия

Условия термолиза		Размер кристаллитов (ОКР), нм		
Температура, °C	$\tau_{\text{ИВ}}$ , ч	Прекурсор		
		Карбонат	Оксалат	Гидроксид
620	2	28	-	-
620	4	23	27	21
680	2	28	26	20
680	4	29	27	21
680	6	31	24	25
800	2	31	38	25
1000	2	60	63	57

С целью сокращения длительности процесса сушки, которая в методиках синтеза прекурсоров, использованных в работах [1,2] проводится при

комнатной температуре в течение 50 часов, в экспериментах с суспензией карбоната иттрия была использована лабораторная распылительная сушилка DC-1500, в которой материал подвергается кратковременному (1-1,5 с) температурному воздействию.

Повышение температуры сушки суспензии карбоната иттрия с 230°C до 250°C, 270°C позволило повысить выход сухого осадка с 50% до 100%. Полученные сухие осадки изучали методами РФА и подвергали термолизу при температуре 700°C в течение 2 ч. Установлено, что полученные в результате термообработки осадки представляют собой монофазный оксид иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (JCPDS № 41-1105) с размерами кристаллитов в зависимости от температуры сушки 18-22 нм.

Аналогичные эксперименты с карбонатом европия позволили получить нанокристаллические порошки оксида европия с размером кристаллитов 24-30 нм.

В АО «Гиредмет» организован участок и смонтирована опытно-промышленная установка для производства наноразмерных порошков РЗЭ.

*Арзманова Айса Батыровна, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Данилова Екатерина Андреевна, научный сотрудник АО «Гиредмет», Россия, Москва*

*Чижевская Светлана Владимировна, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Жуков Александр Васильевич, к.х.н., ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

### Литература

1. Титов А. А., Клименко М. А., Горячева Е.Г. и др. Получение нанокристаллических порошков оксидов церия и иттрия при термическом разложении оксалатов, карбонатов и гидроксидов // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 10. С. 1229-1232.
2. Титов А. А., Соколова Н. П., Воробьева М. В. И др. Синтез и микроструктура нанокристаллических порошков  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 8. С. 953-957.

*Arzmanova Aisa Batirovna<sup>1\*</sup>, Danilova Ekaterina Andreevna<sup>2</sup>, Chizhevskaya Svetlana Vladimirovna<sup>1</sup>, Zhukov Alexander Vasil'evich<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>JSC "Giredmet" SRC RF, Moscow, Russia

\*e-mail: aisa.arzmanova@mail.ru

### THE SYNTHESIS OF YTTRIA AND EUROPIA NANOPOWDERS BY THERMOLYSIS OF DIFFERENT PRECURSORS'

#### Abstract

The regularities of europium oxide nanopowders synthesis by thermal decomposition of various precursors have been confirmed. The possibility of significant intensification of the synthesis by using of a spray dryer has been shown.

**Keywords:** europium oxide, yttrium oxide, nanopowder, synthesis, thermal decomposition

УДК 546.62:546.64:546.666 + 666.3

А.В. Жуков\*, А.С. Бабенко, С.В. Чижевская, М.И. Нагубнева, Н.А. Попова

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

\*e-mail: lexzhukov@yandex.ru

## СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Обсуждаются результаты синтеза глицин-нитратным методом нанопорошков иттрий-алюминиевого граната для получения оптически прозрачной керамики. Исследовано влияние соотношения компонентов и условий термообработки прекурсоров на характеристики порошков иттрий-алюминиевого граната. Найдены оптимальные режимы для синтеза иттрий-алюминиевого граната. Показана возможность получения оптически прозрачной керамики из порошков состава  $Y_{1,5}Er_{1,5}Al_5O_{12}$ , синтезированных глицин-нитратным методом.

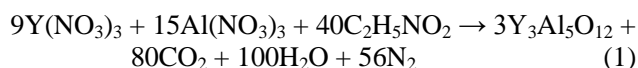
**Ключевые слова:** иттрий-алюминиевый гранат, нанопорошки, глицин-нитратный метод, оптически прозрачная керамика

Материалы на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), легированные лантанидами или переходными элементами, широко применяются для изготовления активных элементов твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов [1].

Среди методов синтеза нанопорошков для оптически прозрачной керамики на основе YAG наиболее эффективными считаются осаждение из растворов, твердофазный синтез и золь-гель метод. Результаты синтеза люминофоров на основе YAG свидетельствуют о том, что в качестве конкурентоспособного может рассматриваться так называемый глицин-нитратный метод [2]. В основе метода – получение прекурсора YAG упариванием водного раствора нитратов РЗЭ, алюминия и глицина, играющего роль органического «топлива», и порошка YAG путем последующего термолиза прекурсора. Одним из основных параметров, влияющих на характеристики порошков, получаемых этим методом, является так называемое глицин-нитратное соотношение –  $G/N = n(C_2H_5NO_2)/n(NO_3^-)$ .

Целью работы являлось нахождение оптимальных режимов синтеза глицин-нитратным методом нанопорошков легированного эрбием иттрий-алюминиевого граната для оптически прозрачной керамики.

Суммарную реакцию процесса синтеза YAG можно описать уравнением (1):



Соотношение G/N в экспериментах варьировали в интервале 0,2÷0,85. Прекурсоры YAG подвергали термообработке в интервале температур 900-1500°C.

Прекурсоры и порошки YAG изучали методами рентгенофазового анализа (D2 Phaser), ИК-спектроскопии (ФСМ 1201), лазерной гранулометрии (Analysette-22 Economy), дифференциально-термического анализа (EXSTAR TG/DTA 7300), совмещенного с масс-

спектрометрией. Удельную поверхность порошков ( $S_{уд}$ ) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (Quadratorb SI/Kr).

По данным ИК-спектроскопии синтезированные прекурсоры содержат в своем составе молекулы физически адсорбированной воды ( $\nu = 3440 \text{ см}^{-1}$ ),  $CO_2$  ( $\nu = 1384 \text{ см}^{-1}$ ),  $CO$  ( $\nu = 1088 \text{ см}^{-1}$ ). Согласно РФА все синтезированные прекурсоры YAG – рентгеноаморфные соединения. На дериватограммах порошков прекурсоров YAG наблюдаются: эндотермический эффект с максимумом при 100°C (удаление сорбированной влаги) и экзотермические эффекты при температурах 530-590°C и 1037-1092°C, связанные с удалением соединений углерода, и с кристаллизацией YAG (при 884-929°C). На положение этих эффектов, в частности, на температуру кристаллизации фазы  $Y_3Al_5O_{12}$  (рис. 1) влияет соотношение G/N.

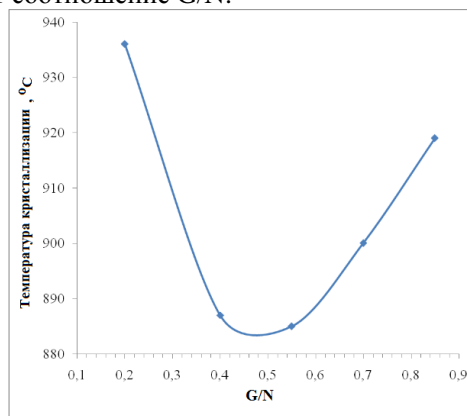


Рис. 1. Влияние соотношения G/N на положение максимума экзотермического эффекта кристаллизации YAG

Полное удаление соединений углерода из прекурсоров происходит в интервале температур 1050-1100°C.

По данным РФА максимальное содержание фазы YAG (99,7%) наблюдается в порошках, синтезированных при соотношении G/N = 0,2÷0,55 и температуре 1100°C (рис. 2, а). При G/N > 0,55 и t > 1100°C в порошках YAG присутствуют также фазы

алюминатов иттрия состава  $YAlO_3$  и  $Y_4Al_2O_9$ . Результаты обработки дифрактограмм показали, что параметры решетки  $Y_3Al_5O_{12}$  зависят не только от соотношения G/N и температуры термообработки прекурсоров YAG, но и от содержания углерода в образцах.

Минимальные значения параметра  $a$  ( $12,011 \div 12,026$ ) YAG, синтезированных в изученном интервале температур, наблюдаются у образцов, полученных при соотношении  $G/N = 0,3 \div 0,55$ .

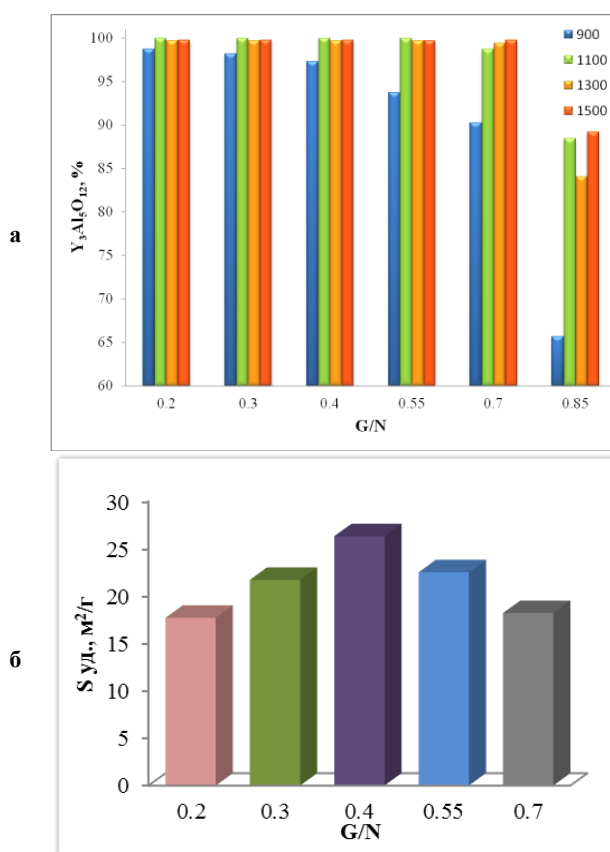


Рис. 2. Влияние условий синтеза порошков на содержание в них фазы YAG (а) и влияние соотношения G/N на  $S_{уд}$  (б)

Максимальной удельной поверхностью ( $24 m^2/g$ ) обладал порошок, синтезированный при соотношении  $G/N = 0,4$  и температуре  $1100^\circ C$  (рис. 2, б).

По данным электронной микроскопии (рис. 3) порошки YAG представляют собой рыхлые агрегаты размером 25-50 мкм, состоящие из частиц со средним размером 50 нм.

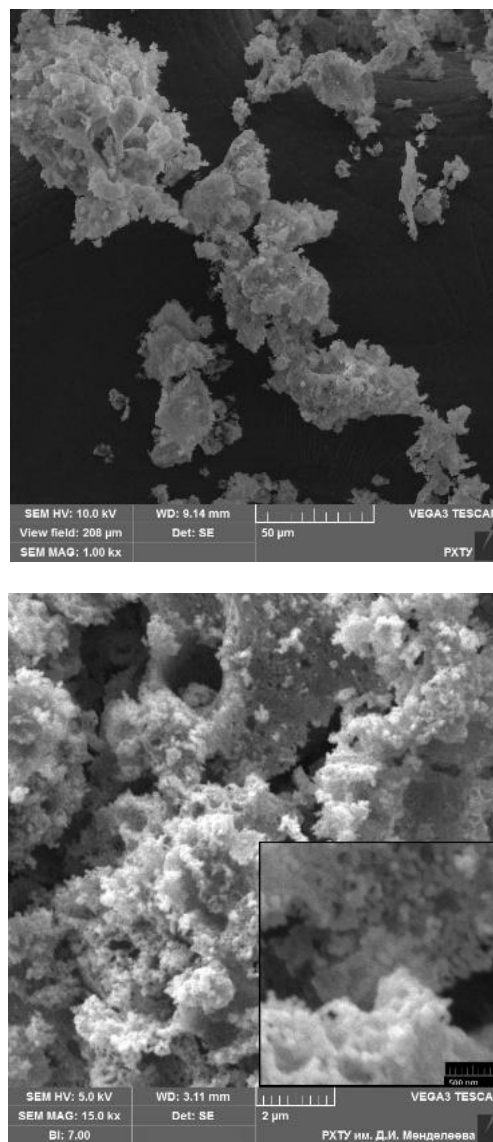


Рис. 3. Микрофотографии порошка YAG, синтезированного в оптимальных условиях

В условиях, оптимальных для синтеза YAG, был синтезирован иттрий-алюминиевый гранат, в котором иттрий был частично замещен эрбием –  $Er_{1,5}Y_{1,5}Al_5O_{12}$  (YAG:Er). С целью уменьшения размера агрегатов порошок был подвергнут механообработке в планетарной мельнице Pulverisette-5 (Fritsch) в течение 1 ч в среде этанола в присутствии спекающей добавки. После сушки, дезагрегации и введения связующего (парафин) из полученного пресс-порошка при давлении 100 МПа методом одноосного двустороннего прессования были сформованы таблетки диаметром 11,5 мм и толщиной 3 мм. После удаления из таблеток связующего ( $1400-1500^\circ C$ ) их подвергли спеканию в вакуумной печи (СПВЛ-2400) при температуре  $1790^\circ C$  в течение 5-10 ч (скорость нагрева  $6^\circ C/мин$ ), а затем «осветлению» термообработкой при  $1400-1500^\circ C$  в течение 1 ч в воздушной среде.



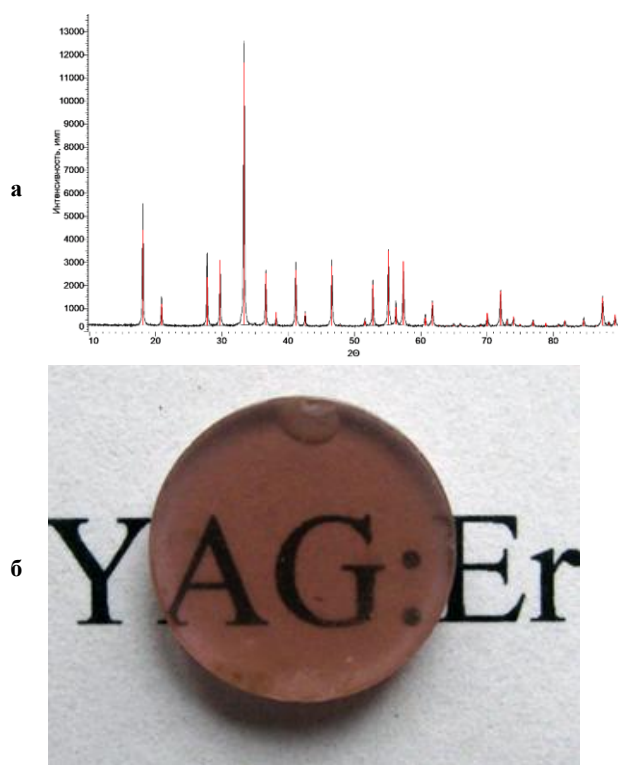


Рис. 4. Дифрактограмма (а) и внешний вид (б) керамики YAG:Er

По данным РФА (рис. 4) таблетки YAG:Er после шлифовки и полировки представлены кубической фазой иттрий-эрбий-алюминиевого граната с параметром решетки  $a = 12,0198$ .

Относительная плотность керамики составила более 99%, а прозрачность в видимом диапазоне после шлифовки и полировки – более 75%. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования глицин-нитратного метода взамен традиционных методов синтеза нанопорошков на основе иттрий-алюминиевого граната для получения оптически прозрачной керамики, поскольку очевидны пути повышения прозрачности керамики (оптимизация режимов механообработки, подготовки пресс-порошков и термообработки таблеток).

**Жуков Александр Васильевич** к.х.н., ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Бабенко Андрей Сергеевич** студент 6 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Чижевская Светлана Владимировна** д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Нагубнева Мария Игоревна**, студентка 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Попова Нелля Александровна** старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

#### Литература

1. Федоров П. П., Маслов В. А., Усачев В. А., Кононенко Н. Э. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана Сер. «Приборостроение». 2012. С. 28-44.
2. Ramanathan S., Kakade M.B., Roy S.K., Kutty K.K. Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders // Ceramics International. 2003. V. 29. P. 477-484.

*Zhukov Alexander Vasil'evich\*, Babenko Andrey Sergeevich, Chizhevskaya Svetlana Vladimirovna, Nagubneva Maria Igorevna, Popova Nellya Alexandrovna.*

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

\* e-mail: lexzhukov@yandex.ru

#### SYNTHESIS OF NANOPOWDERS FOR TRANSPARENT CERAMICS BASED ON YTTRIUM ALUMINUM GARNET

**Abstract.** The results of solution combustion synthesis of yttrium aluminum garnet nanopowders for preparation of optically transparent ceramics have been discussed. The influence of the ratio between reagents and conditions of thermal treatment on the characteristics of yttrium aluminum garnet powders has been studied. The optimal conditions, used for synthesis of yttrium erbium aluminum garnet, have been found. The possibility of obtaining of optically transparent ceramics from powders of  $Y_{1.5}Er_{1.5}Al_5O_{12}$  composition, synthesized by the solution combustion synthesis, has been shown.

**Key words:** yttrium aluminum garnet, nanopowders, solution combustion synthesis, optically transparent ceramics.

УДК 544.726+546.65

Пьяе Пью Аунг, О. А. Веселова, Вей Мое Аунг, И. Д. Трошкина\*

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: tid@rctu.ru

## СОРБЦИЯ ЦЕРИЯ И СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ИХ ОСНОВЕ

Изучена сорбция редкоземельных элементов (церия и скандия) активными углями и модифицированными материалами на их основе из сернокислых растворов, моделирующих состав растворов выщелачивания полиметалльных руд. Определены коэффициенты распределения элементов. Активные угли марки ВСК-300, ПФТ и кокосовый уголь, модифицированный углеродными нанотрубками, имеют лучшие емкостные характеристики.

**Ключевые слова:** сорбция, церий(III), скандий, сульфатно-хлоридный раствор, активный уголь, модификация.

При переработке полиметалльных руд методом скважинного подземного выщелачивания (ПВ) образуются технологические растворы, в которых присутствуют в низких концентрациях ценные попутные металлы, в том числе редкоземельные элементы (РЗЭ) [1]. Содержание РЗЭ в этих растворах колеблется от 10 до 40 мг/дм<sup>3</sup>. Сорбционный метод извлечения элементов из растворов с невысокой концентрацией является наиболее целесообразным.

Известно, что если в технологических растворах присутствуют [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-ионы, лантаноиды могут образовывать не только катионные комплексные ионы типа [Ln(SO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>], но и анионные – [Ln(SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>]. Чем выше концентрация анионов, тем больше образуется анионных комплексов, при этом редкоземельный элемент продолжает существовать и в катионной форме Ln<sup>3+</sup> [2].

В связи с этим для извлечения РЗЭ можно использовать сорбционные материалы с различными по заряду функциональными группами.

Как известно, к сорбентам полифункционального типа можно отнести активные угли (АУ), получаемые из сырья различного типа. Модифицирование поверхности АУ, направленное на повышение их специфичности, способствует повышению эффективности извлечения металлов.

Цель работы – получение сорбционных характеристик активированных углей и модифицированных на их основе материалов при извлечении редкоземельных элементов (церия (III) и скандия) из сернокислых растворов.

В работе использовали активные угли марок ВСК-300, ПФТ и ДАС российского производства, а также кокосовый уголь и сорбенты на его основе, модифицированные углеродными наноматериалами. Экспериментальные образцы последних были получены на кафедре "Техника и технологии производства нанопродуктов" ФГБОУ ВПО ТГТУ, г. Тамбов [3].

Изучение сорбционных характеристик углеродных материалов различного типа по церию осуществляли в статических условиях из растворов

следующего солевого состава, г/дм<sup>3</sup>: СГ, 1,0; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 30,0 и растворов, не содержащих указанных анионов, при значении рН раствора, равного 2. Концентрация церия при моделировании исходных растворов составляла 100 мг/л. После контакта фаз и их разделения определяли концентрацию металла в растворе фотометрическим методом и по балансовому соотношению рассчитывали емкость ионитов.

Емкость материалов за один контакт изменялась в диапазоне 10,2 ÷ 59,6 мг/г, а коэффициенты распределения, рассчитанные как отношение равновесной емкости по церию к равновесной концентрации его в растворе, – в диапазоне 243 ÷ 783 мл/г.

Наилучшими емкостными характеристиками по церию обладает модифицированный кокосовый уголь. Наличие на его поверхности функциональных групп и крайне высокая химическая активность сорбционных центров на поверхности углеродных многостенных нанотрубок, которые синтезированы в пористом пространстве гранул кокосового угля, ответственны за высокие емкостные характеристики этого комбинированного материала [3].

На рисунке представлена микрофотография поверхности кокосового угля, модифицированного углеродными нанотрубками.

Для извлечения скандия из сернокислых растворов такой же минерализации, как и при сорбции церия, использовали угли марок ВСК-300, ПФТ и ДАС.

Коэффициенты распределения скандия при сорбции из растворов с концентрацией его 20 мг/л составили 187–377 мл/г, при этом лучшими емкостными характеристиками обладают активные угли ВСК-300 и ПФТ.

Изотерма сорбции скандия активным углем ПФТ из сернокисло-хлоридного раствора имеет линейный характер. Обработка ее по уравнению Генри позволила получить константу – (560 ± 70) мл/г (коэффициент корреляции 0,88).

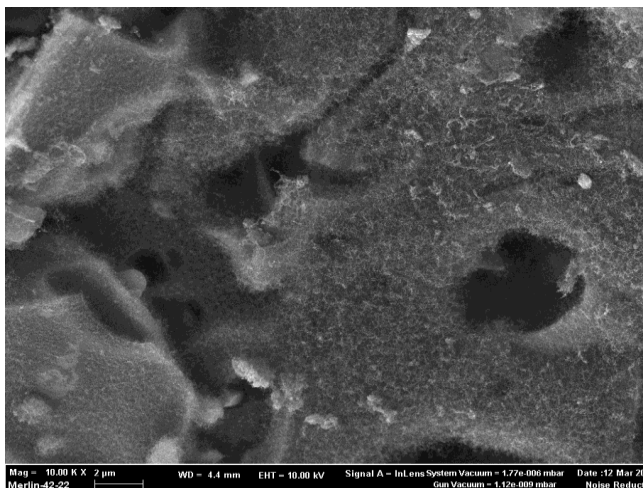


Рисунок. Микрофотография поверхности кокосового угля, модифицированного углеродными нанотрубками

Таким образом, лучшие равновесные характеристики сорбции церия(III) из растворов, моделирующих растворы подземного выщелачивания урана, наблюдаются при использовании модифицированного углеродными многостенными нанотрубками сорбента на основе кокосового угля, а скандия – активных углей ПФТ и ВСК-300..

*Пьяе Пью Аунг, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Вей Мое Аунг, студент магистратуры кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Веселова Ольга Александровна, студент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Трошкина Ирина Дмитриевна, д.т.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Лаверов Н.П., Абдульманов И.Г., Бровин К.Г. и др. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Изд-во АГН, 1998. – 446 с.
2. Литвинова М.А. Получение соединений индивидуальных РЗМ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометалльного сырья. Дисс. на соиск. ученой степ. докт. технич. наук. Санкт-Петербург, 2014.
3. Burakov A., Romantsova I., Kucherova A., Tkachev A. Removal of Heavy-Metal Ions from Aqueous Solutions Using Activated Carbons: Effect of Adsorbent Surface Modification with Carbon Nanotubes / Adsorption Science & Technology.– 2014. – Vol. 32. – No 9. – P.p. 737–747.

*Pyae Phy Aung, Wai Moe Aung, Veselova Olga Aleksandrovna, Troshkina Irina Dmitrievna\**

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

\* e-mail: tid@rctu.ru

#### **SORPTION OF CERIUM AND SCANDIUM FROM THE SULFURIC ACID SOLUTION BY ACTIVE CARBON AND MODIFIED MATERIALS BASED ON THEM**

##### **Abstract**

Adsorption of rare earth elements (cerium and scandium) on active carbons and modified materials based on these from sulfate-chloride solutions simulating the composition of leaching solutions of multicomponent ores have been studied. The distribution ratios of elements were determined. Active carbons brands VSK-300, PFT and the coconut carbon modified by carbon nanotubes have the best capacitive characteristics.

**Key words:** adsorption, cerium(III), scandium, sulfate-chloride solution, active carbon, modification.

УДК 669.849

В.А. Печень, И.А. Ванин, О.А. Веселова, И. Д. Трошкина\*

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: tid@rctu.ru

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ИМПРЕГНАТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ТРИАЛКИЛАМИН

В статических условиях изучена сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатом, содержащим технический триалкиламин. Найдены условия импрегнирования этим экстрагентом полимерного носителя. Определены значения сорбционной емкости по рению и рассчитаны коэффициенты его распределения в импрегнате на основе стиролдивинилбензолного сополимера.

**Ключевые слова:** рений, сорбция, импрегнат, триалкиламин, стиролдивинилбензолный сополимер, коэффициент распределения, сорбционная емкость.

Прогресс в развитии наукоемкой авиакосмической отрасли промышленности непосредственно связан с созданием конструкционных материалов газотурбинных двигателей, обладающих высокими прочностными и деформационными характеристиками в условиях повышенных температур и давления. К таким материалам относятся жаропрочные суперсплавы, основным легирующим компонентом которых является рений [1].

В России запасы рения, одного из самых редких элементов Периодической системы, практически отсутствуют. В традиционных сырьевых источниках типа разрабатываемых в мире молибденовых и медных рудах содержание его невысокое, в связи с чем приобретает актуальность вовлечение в сырьевую базу России альтернативных источников, в том числе полиметалльных руд [2].

Низкое содержание рения в растворах, получаемых при гидрометаллургической переработке полиметалльного сырья, – до 0,5-1,0 мг/л определяет применение сорбционного метода [3].

Использование в сорбционных процессах выделения рения, присутствующего в растворах в виде перренат-иона [2], как традиционных анионитов, так и комплексообразующих ионитов, отличает сравнительно длительное время установления сорбционного равновесия – от 4 ч. Значительно улучшить кинетические характеристики сорбции позволяет применение волокнистых материалов [4]. Однако, объемная емкость сорбентов такого типа значительно ниже, чем при извлечении гранулированными ионитами, что может привести к значительному увеличению объема сорбционных аппаратов. Альтернативными сорбционными материалами, имеющими лучшие по сравнению с гранулированными синтетическими органическими смолами кинетические характеристики, хотя и худшие по сравнению с волокнистыми ионитами, могут быть импрегнаты – материалы на основе носителей различной природы, пропитанных экстрагентом [5].

Экстрагент в импрегнате равномерно распределен в порах по всему объему носителя,

практически весь доступен для взаимодействия с внешней средой и удерживается поверхностью носителя за счет физической адсорбции.

В отличие от ионитов эти сорбционные материалы не набухают в водных растворах, сохраняя механическую прочность, как во влажном, так и в воздушно - сухом состоянии, что позволяет применять их в современном высокоэффективном оборудовании.

Между экстрагентом и носителем отсутствует химическая связь и именно это обуславливает потери экстрагента при контакте материалов этого типа с водными растворами. Вымывание экстрагента из модифицированных экстрагентом материалов обусловлено его естественной растворимостью. Наиболее целесообразно было бы применение для модифицирования веществ с наименьшей растворимостью. С этой точки зрения представляют большой интерес третичные амины, имеющие низкую растворимость в технологических растворах различного состава, среди которых широкое использование в промышленности нашел технический триалкиламин (ТАА).

Цель работы – исследование сорбционных характеристик по рению импрегнатов на основе синтетических полимерных носителей, содержащих технический триалкиламин, при сорбции из сернокислых растворов, по кислотности моделирующих растворы подземного выщелачивания полиметалльного сырья различного состава.

Рений находится в водных растворах такого типа в виде аниона – перренат-иона  $\text{ReO}_4^-$  [3], поэтому его можно сконцентрировать с помощью анионообменных экстрагентов и использование третичных аминов целесообразно. Кроме того, применение технического триалкиламина снижает стоимость подвижной фазы и, в конечном счете, импрегната.

В качестве носителя использовали стиролдивинилбензолный сополимер с содержанием дивинилбензола 10 %, удельная поверхность этого материала составляет 90-130 м<sup>2</sup>/г, средний эффективный радиус пор – 66-100 нм.



В качестве экстрагента применяли технический триалкиламин, имеющий следующие физико-химические и технические свойства (табл. 1).

Таблица 1. Некоторые физико-химические и технические свойства технического триалкиламина

Характеристика	Показатель
Внешний вид	Прозрачная маслянистая жидкость от светло-жёлтого до коричневого цвета
Молекулярная масса, г	354,2
Содержание основного вещества, %	62 – 69
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	0,805 – 0,826
Вязкость, сП	6,02
Температура кипения (вспышки), °С	340 (145)
Термическая устойчивость	Устойчив до 200 °С
Растворимость в воде, г/л	0,072

Импрегнирование воздушно-сухого носителя осуществляли в статических условиях путем контакта с растворами экстрагента в различных разбавителях с последующей отмывкой подвижной фазы с поверхности носителя. После сушки до постоянного веса полученного импрегната проводили его взвешивание и по разности масс определяли содержание экстрагента в импрегнате.

Для определения содержания рения в импрегнате проводили эксперименты по сорбции его в статических условиях из серноокислых растворов, имеющих кислотность, соответствующую рН 2. После контакта фаз осуществляли разделение фаз и анализировали водную фазу на рений с помощью фотометрического метода [6]. По разнице концентраций рения в исходном и конечном растворах с учетом соотношения фаз рассчитывали содержание (сорбционную емкость) рения в импрегнате.

Предварительно была проверена возможность импрегнирования амином гелевых сорбентов, которые использовались ранее наряду с макропористыми в качестве носителей. Среди гелевых сорбентов были выбраны иониты КУ-2-8, Токем 140 и 160, выпускаемые в промышленном масштабе.

Для пропитывания использовали раствор технического триалкиламина в ацетоне. После импрегнирования растворитель отгоняли.

Эксперименты показали, что полученные образцы импрегнатов на основе гелевых сорбентов рений практически не извлекают, что может быть связано с высокой вязкостью ТАА и замедленной диффузией перренат-иона в носителе гелевой структуры.

Импрегнирование макропористого сополимера с содержанием дивинилбензола 10 % проводили в присутствии раствора технического триалкиламина в растворителе при объемном соотношении фаз 1 : 1. В табл. 2 представлены данные по результатам импрегнирования сополимера раствором технического триалкиламина в различных растворителях – этаноле, толуоле, ацетоне.

Таблица 2. Влияние природы разбавителя на содержание технического триалкиламина в импрегнате и равновесные сорбционные характеристики импрегнатов по рению при сорбции из серноокислых растворов

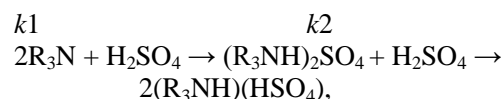
Разбавитель	Содержание ТАА в импрегнате, %	Сорбционная емкость импрегната по рению, мг/г	*Коэффициент распределения рения в импрегнате, мл/г
Этанол	31,0	30	428
Толуол	42,0	30	428
Ацетон	44,0	74	2850

\*Коэффициент распределения рения в импрегнате, мл/г рассчитывали как отношение равновесной сорбционной емкости импрегната по рению (мг/г) к равновесной концентрации рения в растворе (мг/л).

Для извлечения рения из серноокислых растворов наиболее эффективно применение высокомолекулярных третичных аминов, которые количественно извлекают перренат-ионы из серноокислых сред по реакциям межфазного анионного обмена [3].

Состав соединений, переходящих в органическую фазу при экстракции ионов рения (VII) третичными аминами, отвечает отношению  $\text{АН}^+ / \text{ReO}_4^- = 1 : 1$ , где А – амин.

Сульфатные соли амина образуются по схеме:



с константами экстракции  $\lg k1 \sim 8,2$  и  $\lg k2 \sim 5$  соответственно [3].

Как видно из табл. 2, среди выбранных разбавителей использование ацетона позволяет получить импрегнат с большим содержанием технического триалкиламина и, соответственно, большими сорбционной емкостью (74 мг/г при исходной концентрации рения – 100 мг/л) и коэффициентом распределения (2850 мл/г).

Десорбцию рения с импрегната-ТАА, насыщенного в серноокислых растворах, осуществляли в статическом варианте с помощью растворов аммиака (8 %) при следующих условиях: соотношение фаз при элюировании – 1 : 10 (г : мл), температура – комнатная. Выбор состава элюента обусловлен необходимостью получения в дальнейшем товарного продукта рения – перрената аммония.

Было установлено, что за один контакт рений удаляется из импрегната на 68 %, что позволяет

использовать выбранный элюент для десорбции в колонном варианте.

Таким образом, исследование импрегнирования носителя – стиролдивинилбензольного сополимера (содержание дивинилбензола – 10 %) экстрагентом – раствором технического триалкиламина в разбавителе показало, что процесс импрегнирования может проходить в статических условиях, при этом наиболее эффективным разбавителем ТАА оказался ацетон.

При сорбции рения импрегнатом-ТАА, полученном в оптимальных условиях, сорбционная емкость превысила 70 мг/г. Элюирование рения из

импрегната-ТАА, как и реэкстракция его, успешно проходит при использовании растворов аммиака.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения импрегната в гидрометаллургических процессах при переработке ренийсодержащего полиметалльного сырья, в том числе для очистки получаемых соединений рения.

*Работа проведена при частичном финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEFI58015X0004).*

**Печень Владислав Андреевич**, студент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Ванин Иван Александрович**, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Веселова Ольга Николаевна**, студент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Трошкина Ирина Дмитриевна**, д.т.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

## Литература

1. Трошкина И.Д. Рений // Большая Российская энциклопедия: М.: Большая Рос. энцикл., 2015. Т. 28. – С. 389–390.
2. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др.; Под ред. Н.П. Лаверова. –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. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous Ion Exchangers // Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. Chapter 9. Inamuddin and M. Luqman (eds.). Springer Science+Business Media B.V. 2012. Pp. 299–371.
5. Экстракционная хроматография. Под ред. Т. Брауна и Г. Герсини. М.: Мир, 1978. – 627 с.
6. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. –М. : Химия, 1974. – 318 с.

*Pechen Vladislav Andreevich, Vanin Ivan Aleksanrovich, Veselova Olga Aleksandrovna, Troshkina Irina Dmitrievna\**

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

\* e-mail: tid@rctu.ru

## **RHENIUM RECOVERY FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS BY IMPREGNATE CONTAINING TRIALKYLAMINE**

### **Abstract**

Under static conditions, sorption of rhenium from sulfuric acid solutions by impregnate containing trialkylamine was studied. The conditions of impregnation of polymeric carriers by trialkylamine were found. The values of sorption capacity for rhenium are determined and its distribution ratios in impregnate based on styrene-divinylbenzene copolymer are calculated.

**Key words:** rhenium, sorption, impregnate, trialkylamine, styrene-divinylbenzene copolymer, distribution coefficient, sorption capacity.

УДК 669.849

А. П. Грехов, Пьяе Пьо Аунг, Вей Мое Аунг, И. Д. Трошкина\*

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: tid@rctu.ru

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ИМПРЕГНАТАМИ НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Получены импрегнаты, содержащие фосфиноксид разнорадикальный, с использованием носителей природного происхождения – активных углей на основе отходов растительного сырья (рисовой шелухи и гречневой лузги). В статических условиях изучена сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатом на основе активного угля РС. Рассчитаны равновесные характеристики (емкость и коэффициенты распределения) рения в импрегнатах.

**Ключевые слова:** рений, сорбция, импрегнат, фосфиноксид разнорадикальный, активный уголь, отходы растительного сырья, коэффициент распределения, сорбционная емкость.

При гидрометаллургической переработке минерального ренийсодержащего сырья образуются разбавленные растворы одного из самых редких элементов Периодической системы – рения, для извлечения и концентрирования которого используют сорбционные материалы различного состава [1].

При использовании в традиционных сорбционных процессах извлечения перренат-иона [1], как правило, анионитов, время установления равновесия составляет от 4 до 6 ч. Большой скоростью массопереноса отличаются импрегнаты – материалы на основе носителей различной природы, содержащие подвижную фазу (экстрагент) [2]. Особенностью импрегнатов является отсутствие химической связи экстрагента с носителем, что обуславливает высокую его подвижность и улучшенные кинетические свойства.

Цель работы – получение импрегнатов на основе более дешевых носителей, изготовленных из отходов растительного сырья, содержащих в качестве экстрагента фосфиноксид разнорадикальный, и исследование возможности сорбции ими рения из сернокислых растворов.

В качестве носителя использовали активные угли РС и ГС, полученные термообработкой отходов сельского хозяйства – мукомольно-крупяной промышленности (рисовой шелухи и лузги гречихи) (ТУ 92.95.12.9660 67.001-96) и имеющих низкую стоимость. Физические и поровые характеристики угля РС приведены в табл. 1.

**Таблица 1. Некоторые физические и поровые характеристики активного угля РС**

Характеристики	Значения характеристик
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,0-2,4
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	1,1-1,5
Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>	0,8-1,2
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,780
Радиус пор, ангстрем	50-100
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	800-1000

Адсорбент на основе лузги гречихи ГС отличается повышенным содержанием кальция и имеет более низкую удельную поверхность – 520 м<sup>2</sup>/г.

Используемый для импрегнирования фосфиноксид разнорадикальный (ФОР) имеет следующие характеристики: молекулярная масса – 344, температура кипения – 145-240 °С (0,1 мм. рт.ст.), плотность при 20 °С – 0,860-0,890 г/см<sup>3</sup>, содержание основного вещества – 95 %.

Импрегнирование воздушно-сухого носителя осуществляли в статических условиях путем контакта с растворами экстрагента с последующей отмывкой подвижной фазы с поверхности носителя. После сушки до постоянного веса полученного импрегната проводили его взвешивание и по разности масс определяли содержание экстрагента в импрегнате.

Сорбцию рения изучали в статических условиях. Анализ водной фазы на рений проводили с помощью фотометрического метода с использованием восстановителя хлорида олова [3]. По балансовым соотношениям рассчитывали сорбционную емкость рения в импрегнате.

В работе были получены импрегнаты на основе углей РС и ГС, с исходным содержанием в растворах для импрегнирования 0,5 и 50 % ФОР. Поверхность образцов импрегнатов была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Osiris (FEI, США). На рис. 1 и 2 представлены микрофотографии поверхности активного угля РС, на рис. 3 и 4 угля ГС, на рис. 5 и 6 – распределение элементов в образце углей РС и ГС (разрешение менее 1 нм), соответственно.

Как видно из рис. 5, в импрегнате РС-ФОР экстрагент распределен достаточно равномерно (темные участки), локальное содержание фосфора составило 11,6 %. При обработке активного угля РС раствором ФОР (0,5 %) локальное содержание соответственно было меньше – 1,3 %.

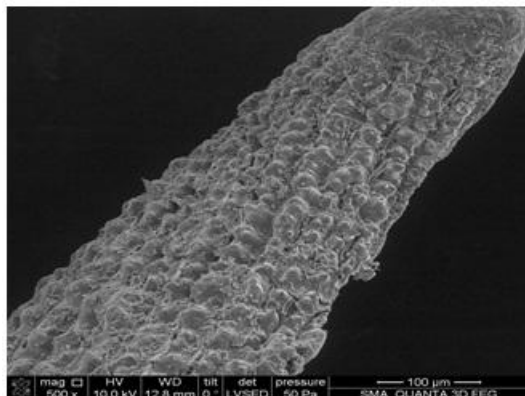


Рис. 1. Микрофотография импрегната-ФОР на основе активного угля РС.

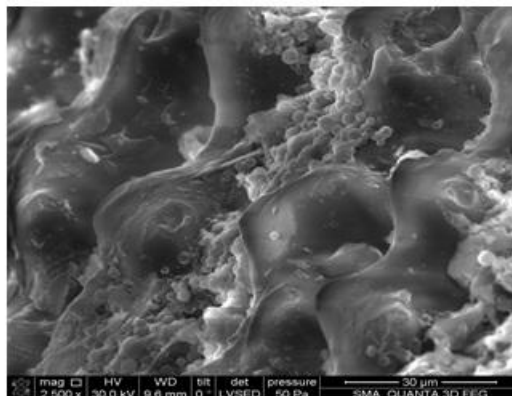


Рис. 2. Микрофотография импрегната-ФОР на основе активного угля РС.

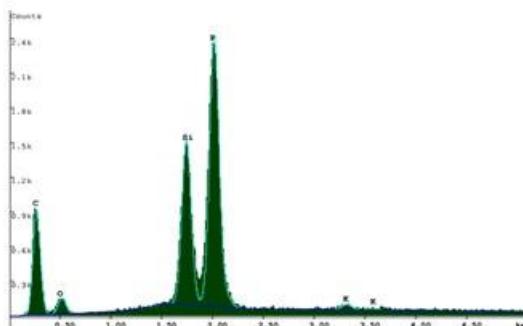
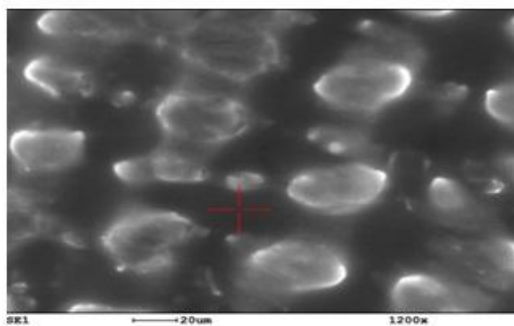


Рис. 3. Распределение элементов в образце угля РС (разрешение менее 1 нм).

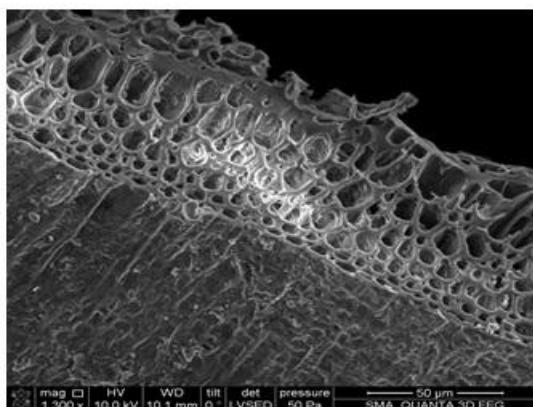


Рис. 4. Микрофотография импрегната-ФОР на основе активного угля ГС.

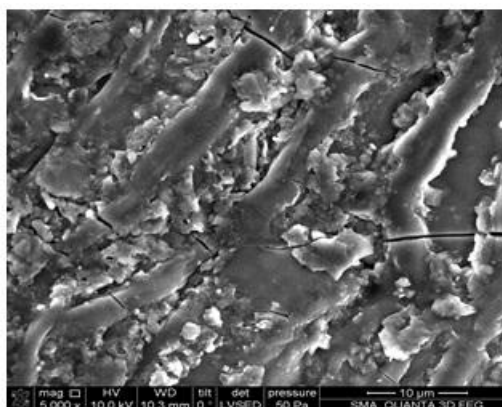


Рис. 5. Микрофотография импрегната-ФОР на основе активного угля ГС.

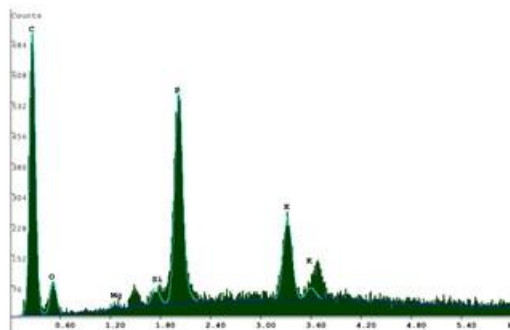
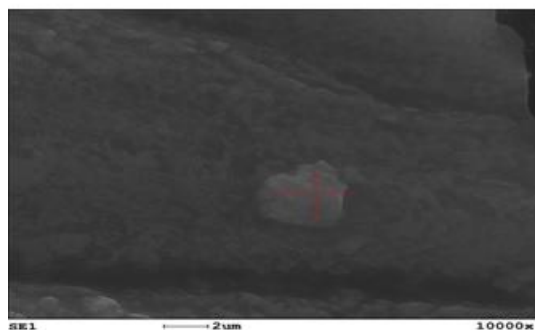


Рис. 6. Распределение элементов в образце угля ГС (разрешение менее 1 нм).

Для импрегната на основе активного угля ГС локальное содержание фосфора составило 5,8 % (рис. 6). При обработке активного угля ГС раствором ФОР (0,5 %) оно равно 0,4 %.

Анализ данных рис. 3 и 6 с учетом значений удельной поверхности активных углей РС и ГС свидетельствует о том, что величина адсорбции экстрагентом ФОР коррелирует с величиной поверхности: чем она больше, тем и содержание экстрагента выше.

В связи с большим содержанием ФОР в импрегнате на основе активного угля РС извлечение рения из серноокислых растворов (300 г/л) проводили с его использованием. Сорбционная емкость импрегната составила 22 мг/г, коэффициент распределения, рассчитанный как отношение содержания рения в импрегнате к равновесной концентрации в растворе, – 342 мл/г.

Десорбцию рения с импрегната-ФОР, насыщенного в серноокислых растворах, осуществляли в статическом варианте с помощью аммиачного раствора при следующих условиях: соотношение фаз при элюировании – 1 : 10 (г : мл), температура – комнатная. Было установлено, что за

один контакт степень элюирования составила 68 %, что позволяет рекомендовать выбранный элюент для десорбции.

Циклические исследования показали, что сорбционная емкость импрегната практически не изменяется при проведении 4 циклов, потери ее составили 5,2 %.

Таким образом, в работе получены импрегнаты на основе недорогих носителей – активных углей РС и ГС, насыщенные экстрагентом фосфиноксидом разнорадикальным. Установлена корреляция между содержанием экстрагента в импрегнате и удельной поверхностью носителя.

При сорбции рения импрегнатом-ФОР на основе активного угля РС с большим содержанием экстрагента, чем на угле ГС, сорбционная емкость составила 22 мг/г. Элюирование рения из импрегната-ФОР может быть осуществлено при использовании растворов аммиака.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения импрегната-ФОР на основе активного угля РС в гидрометаллургических процессах при переработке ренийсодержащего сырья.

*Грехов Алексей Петрович, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Пьяе Пью Аунг, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Вей Мое Аунг, студент магистратуры кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Трошкина Ирина Дмитриевна, д.т.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. – М.: ООО «Галлея-Принт», 2015.– 329 с.
2. Экстракционная хроматография. Под ред. Т. Брауна и Г. Герсини. М.: Мир, 1978. – 627 с.
3. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. –М. : Химия, 1974. – 318 с.

*Grekhov Aleksey Petrovich, Pyae Phyo Aung, Wai Moe Aung, Troshkina Irina Dmitrievna\**

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

\* e-mail: tid@rctu.ru

## **RHENIUM RECOVERY FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS BY IMPREGNATE BASED ON ACTIVE COALS OBTAINED FROM WASTE PLANT MATERIAL**

### **Abstract**

Impregnate containing phosphine oxide using carriers of natural origin - the active coal-based raw vegetable waste (rice husk and buckwheat husk) were obtained. Under static conditions, sorption of rhenium from sulfuric acid solutions by impregnate based on active coal RC was studied. Equilibrium characteristics (capacity and partition coefficients) of rhenium in the impregnate were calculated.

**Key words:** rhenium sorption, impregnate, phosphine oxide, active carbon, waste of vegetable raw materials, distribution coefficient, sorption capacity.

УДК 544.726+546.65

И. А. Ванин, С. В. Чернышов, Я. А. Обручникова, И. Д. Трошкина\*

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: tid@rctu.ru

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ

Определены условия модификации и свойства синтетических неорганических ионообменников, пригодных для извлечения тяжелых металлов из водных растворов. Изучена сорбция металлов этими неорганическими ионообменниками.

**Ключевые слова:** тяжелый металл, сорбция, модификация, синтетический неорганический ионообменник.

При переработке сбросных и технологических растворов предприятий атомной промышленности и машиностроения актуальной является задача селективного извлечения ионов тяжёлых металлов и радионуклидов.

При низких их содержаниях наиболее эффективен сорбционный метод [1]. Для извлечения этих металлов и радионуклидов широко используются различные сорбционные материалы: природные и синтетические ионообменники, комплексообразующие, модифицированные, композиционные и другие сорбенты. Эффективность извлечения зависит от селективности сорбентов в присутствии в водных растворах неорганических и органических компонентов.

При этом синтетические смолы, используемые для реализации сорбционного метода, обладают низкой селективностью, а применяемые гранулированные неорганические ионообменники [2] – низкой механической прочностью, отсутствием методов их эффективной регенерации и трудностями, возникающими при загрузке в сорбционное оборудование и выгрузке из него, что особенно важно при дистанционном выполнении технологических операций.

Цель работы – изучение сорбции ионов тяжёлых металлов неорганическими ионообменниками, внедрёнными в матрицу синтетических смол.

Сорбцию ионов железа и меди неорганическими ионообменниками на основе ферро- и феррицианидов и сульфидов, внедрённых в матрицу ионообменных смол – сильноосновного анионита АВ-17 и сильноокислотного катионита КУ-2, изучали в статических условиях при комнатной температуре из минерализованных растворов, содержащих нитрат-, сульфат- и хлорид-ионы, в диапазоне pH= 1 ÷ 7.

Перед сорбцией ферро- и феррицианидные сорбенты (далее – ФЦС) переводили в Н-форму, контактированием в растворе хлороводородной кислоты с концентрацией 0,3 М в течение трёх суток.

Установлено, что ионы металлов с высокой скоростью замещают ионы водорода в ФЦС с образованием новой фазы и изменением её текстуры.

Сорбцию ионов железа ферро- и феррицианидами никеля и цинка изучали в статических условиях. Было установлено, что этот процесс протекает по различным механизмам для ферро- и феррицианидных сорбентов на основе цинка и никеля.

При сорбции ионов железа (II) и железа (III) на ФЦС на основе ферро- и феррицианида цинка происходит ионный обмен ионов водорода и цинка на ион железа с изменением структуры ФЦС, сорбция ионов железа на ФЦС на основе ферро- и феррицианида никеля на первом этапе сопровождается быстрым замещением ионов водорода на ион железа, а на втором этапе – медленным замещением иона никеля ионом железа с выделением иона никеля в раствор и изменением структуры твёрдой фазы.

Состав твёрдой фазы характеризуется наличием смешанных ферро- и феррицианидов никеля и железа с постепенным переходом в соединение состава  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ .

Скорость поглощения ионов железа (III) сорбентом на основе ферроцианидов цинка и никеля значительно выше, чем скорость поглощения ионов железа (II).

Установлено, что сорбция ионов железа (II) в присутствии кислорода воздуха сопровождается окислением железа (II) при сорбции на ФЦС на основе ферроцианидов цинка и никеля и внутренним окислением железом (III) при сорбции на ФЦС на основе феррицианидов цинка и никеля. Сорбция ионов железа (III) на ФЦС на основе ферроцианидов цинка и никеля характеризуется более медленной кинетикой по сравнению с сорбцией железа (II) ФЦС на основе феррицианидов никеля и цинка.

Для сорбции ионов никеля и меди использовали также сильноокислотный катионит КУ-2, содержащий сульфид железа. Сорбцию осуществляли в статических условиях. Перед исследованием сорбционной способности композитный материал активировали промывкой раствором хлороводородной кислоты с концентрацией 0,05 М.

Было установлено, что сорбция ионов никеля протекает с достаточно высокой скоростью при значении pH от 5 до 7, а меди – от 1 до 4. Скорость

сорбции значительно возрастает при введении в сульфидную фазу сорбента ионов марганца.

На поглощение ионов меди и никеля сорбентом на основе сульфида железа сильно влияет наличие в растворе окислителей (нитрат-иона, пероксида водорода). Сорбционная емкость композита снижается в их присутствии.

На основе исследования сорбции ионов никеля и меди был предложен механизм сорбции, заключающийся в образовании на первой стадии сорбции комплекса ионов металла с группами катионита и образованием на поверхности сорбента смешанных сульфидов железо-никель и железо-медь с выделением, в дальнейшем, сульфидов меди и никеля в отдельную фазу.

Таким образом, в работе показано, что емкостные и кинетические свойства ионитов на основе ферро- и феррицианидов цинка и никеля при

сорбции ионов тяжелых металлов зависят от технологии подготовки воздушно-сухих форм сорбентов к извлечению ионов металлов, а также солевого состава растворов. Определены группы сорбируемых элементов для каждого вида неорганического ионообменника и оптимальные условия подготовки сорбентов определенной группы для извлечения ионов металлов из растворов.

Сорбционные свойства композитного материала на основе сульфида железа определяются кислотностью раствора и присутствием в растворе окислителей.

*Работа проведена при финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEF158015X0004).*

**Ванин Иван Александрович**, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Чернышов Сергей Вячеславович**, студент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

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

**Трошкина Ирина Дмитриевна**, д.т.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

## Литература

1. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред. Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2006. – Т. 1. – № 5. – С. 55–63.
2. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М.: Изд-во Мир, 1966. –189 с.

*Vanin Ivan Aleksandrovich, Chernishov Sergey Vyatcheslavovich, Obruchnikova Yana Andreevna, Troshkina Irina Dmitrievna\**

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

\* e-mail: tid@rctu.ru

## RECOVERY OF HEAVY METALS BY THE ARTIFICIAL INORGANIC ION EXCHANGERS

### Abstract

The conditions of modification and properties of the artificial inorganic ion exchangers suitable for recovery of heavy metals from aqueous solutions were determined. The sorption of metals by these inorganic ion exchangers has been studied.

**Key words:** heavy metal, sorption, modification, artificial inorganic ion exchanger.

УДК 541.18

Л. С. Масленникова\*, М. В. Мищенко, О.А. Синегрибова

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: lidysya621@inbox.ru

## ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ «СЛАБОКИСЛЫЙ РАСТВОР НИТРАТА Ln - ТЕХНИЧЕСКАЯ Д2ЭГФК - АЛИФАТИЧЕСКИЙ РАЗБАВИТЕЛЬ»

Обнаружено, что при экстракции Ln в техническую Д2ЭГФК образуются устойчивые взвеси, препятствующие расслаиванию экстракционной эмульсии. Установлено, что взвесь представляет собой аморфное твердое образование, содержащее кроме Ln, также ди-2-этилгексилфосфат-ионы и нейтральные органические вещества. Высказано предположение, что причиной появления взвесей является образование жидких кристаллов.

**Ключевые слова:** экстракция, редкоземельные элементы, лантаноиды, ди-2-этилгексилфосфорная кислота, нитратные растворы, жидкие кристаллы.

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) – широко известный в технологии РЗМ экстрагент, отличающийся высокой селективностью, что позволяет не только проводить успешное разделение РЗМ на концентраты определенного состава, но и, при необходимости, получать индивидуальные РЗМ высокой степени чистоты. Однако Д2ЭГФК с содержанием основного вещества ~98% довольно дорогой реагент, поэтому экономически было бы более выгодным использовать техническую Д2ЭГФК, предварительно повысив содержание основного вещества в результате очистки от главной примеси – моно-2-этилгексилфосфорной кислоты (М2ЭГФК). Было проведено соответствующее исследование [1], но при использовании очищенной от моно-кислоты технической Д2ЭГФК в алифатических разбавителях для экстракции Gd, Tb, Dy наблюдалось появление взвеси белых осадков, препятствующих расслаиванию экстракционной эмульсии после прекращения перемешивания.

В настоящей работе была сделана попытка выяснить природу этих межфазных твердых образований.

В работе была изучена экстракция иттербия, исходным соединением которого был нитрат  $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  марки «ч». Концентрацию Yb в водных растворах определяли методом комплексонометрического титрования [2]. Концентрацию протонов в экстрагенте определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH аликвоты в среде 50%-го водного раствора изопропанола с использованием рН-метра марки Elite 3320.

В исходной технической Д2ЭГФК концентрация основного вещества была равна 58,0%, концентрация М2ЭГФК 27,3 %, остальное согласно [3] нейтральные примеси, алкилфосфаты и спирты различной природы.

После отделения М2ЭГФК по методике [3] была получена 83%-ная, или 2,5 моль/л Д2ЭГФК, содержащая в качестве примесей только нейтральные соединения.

В качестве разбавителя использовался РЭД-3 (разбавитель экстракционный деароматизированный, представляющий собой смесь алифатических углеводов фракции C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>).

Концентрацию протонов в исходной водной фазе изменяли в интервале значений рН 1-4. Концентрация Д2ЭГФК составляла 0,5, 1,0 и 1,5 моль/л. Исходная концентрация Yb – 0,25 моль/л.

Во всех экспериментах после прекращения интенсивного контактирования фаз при O : B = 1: 1 расслаивания фаз не происходило, была получена устойчивая взвесь мелких частиц. После центрифугирования взвесь концентрировалась между фазами, приобретая вид «таблетки». Фотографирование полученного межфазного образования под микроскопом Полар-3 (Микромед) при увеличении в 200 раз показало, что «таблетка» представляет собой не концентрированную эмульсию, а спрессованное твердое аморфное вещество. После отделения верхней (органической) фазы и нижней (рафината) межфазное образование обрабатывали 2 моль/л соляной кислотой. При этом Yb переходил в раствор HCl, и появлялась органическая фаза, которая была проанализирована на содержание Д2ЭГФК. Анализ на содержание Yb<sup>+3</sup> подвергалась водная фаза после центрифугирования (рафинат) и водная фаза после растворения «таблетки». Содержание иттербия в экстракте рассчитывалось по разности между исходным и суммой содержания в рафинате и «таблетке». Результаты анализов приведены в табл. 1.

Рассмотрев результаты, представленные в Табл.1, можно высказать некоторые предположения относительно природы межфазного образования. Титриметрический анализ органической фазы, появившейся после разрушения «таблетки» соляной кислотой показал, что в большинстве случаев концентрация выделившейся Д2ЭГФК не соответствовала чистой Д2ЭГФК (3 моль/л), что наблюдалось бы при обработке соляной кислотой соединения LnA<sub>3</sub> или Ln(HA<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Это означает, что в межфазном образовании присутствует также органический разбавитель или какие-либо нейтральные органические примеси из



технической Д2ЭГФК, что возможно в том случае, если межфазное образование имеет коллоидную природу. Коллоидообразование свойственно как самой Д2ЭГФК, поскольку ее дипольный момент равен 3,74 дебая [4], так и ее солям, вплоть до образования жидких кристаллов [5].

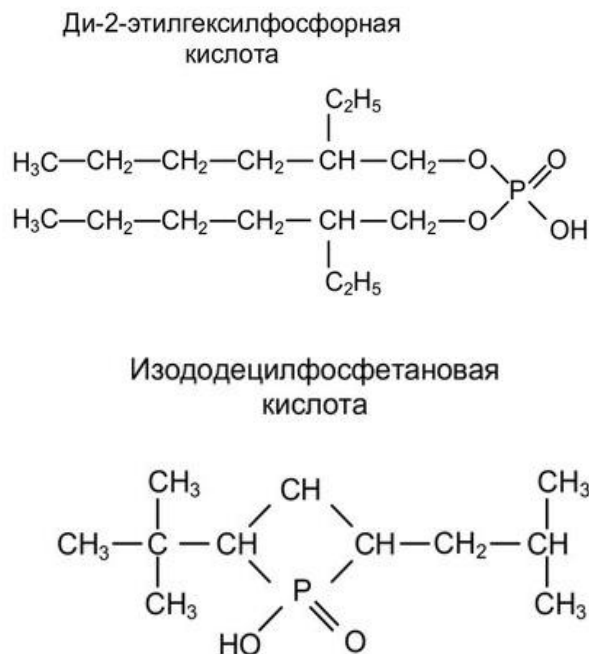
**Таблица 1. Распределение Yb<sup>3+</sup> между тремя фазами и кислотность органического раствора, выделившегося после растворения твердой фазы**

рН исх	[Д2ЭГФК] моль/л исх.	Кол- во Yb в рафин ате, %	Кол- во Yb в экстра кте, %	Кол- во Yb в «табле тке», %	[Д2ЭГФК] после раств. «табле тки», моль/л
1	0,5	71	19	10	0,5
2	0,5	59	17	24	
3	0,5	57	18	25	0,9
4	0,5	56	21	23	
1	1,0	50	35	15	1,0
2	1,0	40	35	25	
3	1,0	35	38	27	1,4
4	1,0	34	35	31	
1	1,5	36	51	13	1,5
2	1,5	34	53	13	
3	1,5	30	47	23	2,9
4	1,5	32	45	23	

При экстракции растворами Д2ЭГФК, не содержащими примесей, нередко наблюдается появление органогелей. Согласно [6] примеси спиртов и алкилфосфатов (а именно эти примеси присутствуют в технической Д2ЭГФК) способствуют образованию жидких кристаллов. Можно предположить, что жидкие кристаллы сложного состава и большой массы, включающие в себя ди-2-этилгексил фосфаты иттербия и органические примеси, вследствие высокой вязкости ограниченно растворимы в органической фазе, на что указывает постоянство содержания металла в 4-м столбце Таблицы 1 в каждой серии опытов. Не растворившаяся часть зависит в водной фазе и после центрифугирования образует «таблетку». Образовавшиеся осадки не растворяются при добавлении модификаторов. Обращает на себя внимание тот факт, что при многократном промывании «таблетки» органическим растворителем РЭД-3 ее объем постепенно уменьшается, что согласуется с предположением об ограниченной растворимости подобных образований в разбавителе.

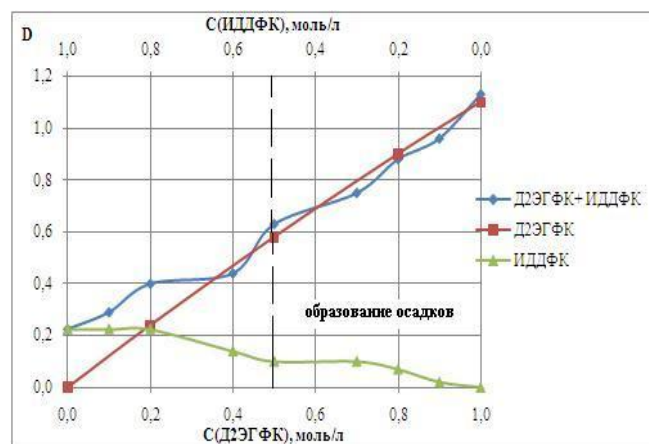
Следует отметить, что при увеличении значения рН исходного раствора объем «таблетки» визуально заметно уменьшался. Возможно, это связано с переходом от экстракции ионов Ln<sup>3+</sup> к экстракции ионов Ln(OH)<sup>2+</sup>, OH-группы которых замещают связанные с Д2ЭГФК OH-группы примесных спиртов, вытесняя спирты из жидких кристаллов. Увеличение концентрации Д2ЭГФК способствует повышению ее содержания в межфазной «таблетке».

Коллоидно-химическая причина наблюдаемого появления при экстракции Ln растворами технической Д2ЭГФК не расслаивающихся дисперсий подтверждается отсутствием подобных дисперсий при экстракции Ln растворами также технической изододецилфосфетановой кислоты (ИДДФК), у которой дипольный момент должен быть значительно ниже, чем у Д2ЭГФК, исходя из их структурных формул, представленных на рисунке 1.



**Рис.1 Структурные формулы Д2ЭГФК и ИДДФК**

Данные рисунка 2 показывают, что при экстракции иттербия совместными растворами Д2ЭГФК и ИДДФК осадки образуются при преобладании Д2ЭГФК в смеси экстрагентов.



**Рис.2 Зависимость D<sub>Yb</sub> от концентрации Д2ЭГФК и ИДДФК при экстракции их изомольярными смесями**

Следует отметить, что при добавлении ИДДФК к Д2ЭГФК коэффициенты распределения металла практически не изменяются, но можно избежать образования осадков в экстракционной системе.

*Масленникова Лидия Сергеевна, инженер кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Мищенко Мария Вадимовна, студента 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Синегрибова Оксана Афанасьевна, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

### Литература

1. Масленникова Л.С., Бояринцева Е.В., Синегрибова О.А., Степанов С.И. Экстракция среднетяжелых РЗЭ смесями Д2ЭГФК с ТОМАН и ТБФ // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ' 16: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии 16-20 мая 2016 г.: в 3 т. – Волгоград: ВолгГТУ, 2016. – Т.3. – С. 310-312.
2. Бусев А.И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов.– 2-е изд., перераб. И доп. –М., «Химия», 1978.– С. 105.
3. Дедов В.Б., Калиниченко Б.С., Трухляев П.С. и др. Новый эффективный метод очистки ди-2-этилового эфира ортофосфорной кислоты (Д2ЭГФК) // Препринт Института атомной энергии им. И.В.Курчатова, 1977, 23 с.
4. B. Gajda, M.B. Bogacki. The effect tributyl phosphate on the extraction of nickel(II) and cobalt(II) ions with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid // Ph. Problems of Mineral Processing. – 2007. – №41. – С. 145-152
5. Trifonov Yu. I., Legin E. K., Suglovov D. N Polymerization and solvation of rare-earth di-(2-ethylhexyl)phosphates: proceedings of the In. Sol. Ex. Conference (ISEC'90), Kyoto, Japan, 1990 – С. 279-285
6. Paatero E. The effect of amphiphilic aggregation and phase equilibrium on metal extraction processes: academic dissertation. – Finland, 1990 – С. 23-27

*Maslennikova Lidia Sergeevna\*, Mischenko Maria Vadimovna, Sinegribova Oxana Afanasievna*

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

\*e-mail: lidysya621@inbox.ru

### **THE FORMATION OF SUSPENSION IN THE EXTRACTION SYSTEM «SLIGHTLY ACIDIC SOLUTION OF NITRATE Ln - COMMERCIAL D2HEPA - ALIPHATIC DILUENT»**

#### **Abstract**

Stable suspension was found to form in extraction of Ln by commercial D2HEPA, precluding emulsion splitting. The suspension has the form of amorphous solid phase, containing di-(2-ethylhexyl)phosphate-ions and neutral organic substance apart from Ln. There have made a guess that formation liquid crystal causes of appearance those suspensions.

**Key words:** extraction, rare-earth elements, lanthanides, di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, nitrate solutions, liquid crystals.

УДК 544.421.42:536.755

Лыу Шон Тунг, С. И. Сиротин, Э. Г. Раков\*

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\*e-mail: eduard\_rakov@rambler.ru

## ИЗУЧЕНИЕ КОЛОНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ ЦЕРИЯ(III) ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Испытан модуль колоночной электросорбции со свёрнутой спиралью парой разделённых изолятором гибких электродов. При напряжении 1.4 В, концентрации  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  568.5 мг/л (рН 5.67), скорости протекания раствора 3 мл/мин изучены сорбция и десорбция соли из водного раствора. Показано, что максимальная ёмкость модуля и максимальная эффективность извлечения соли составляют соответственно 5.73 мг/г и 74.52%. При электросорбции равновесная концентрация устанавливается за 150 мин, а при перемене полярности электродов десорбция завершается за 5 мин, что позволяет достигать степени концентрирования 24.8 и величины конечной концентрации 1.41 г/л. При этом общие затраты энергии в цикле очистки составляют  $3.3 \cdot 10^{-3}$  кВт.ч/г соли.

**Ключевые слова:** колоночная электросорбция, углеродный электрод, концентрирование  $\text{Ce}(\text{III})$ .

В работе использовали гибкие плоские электроды производства ООО Глобал СО (г. Химки). На коллектор из ткани ЭЛУР-П с обеих сторон был нанесён состав из АУ марки УЕС-8В (90%); сажи  $\text{OMCARB}^{\text{TM}}$  CH210 (6%); и связки Ф-4 (4%). Электроды имели размер  $20 \times 10$  см, толщину 136 мкм, плотность  $9.24 \text{ мг/см}^2$  или  $0.68 \text{ г/см}^3$ , массу 3.7 г.

Для сборки вертикальной цилиндрического модуля с направлением потока исходного раствора сверху вниз вдоль проницаемых электродов и через них использовали также листы стеклохолста размером  $20 \times 10$  см; полимерную пористую плёнку толщиной 25 мкм и размером  $25 \times 15$  см. Контакт с источником постоянного тока обеспечивали слоями углеродного холста производства компании Zoltek. Оба электрода плотно накручивали на кварцевую трубку диаметром 2 см и герметично закрывали полимерной плёнкой толщиной 0.5 мм. Общий диаметр сборки составлял 2.5 см, её общая длина сборки – 30 см.

Собранную колонку вертикально крепили на штативе и снабжали приемником выходящего раствора, из которого раствор вновь подавали в колонку (рис. 1).

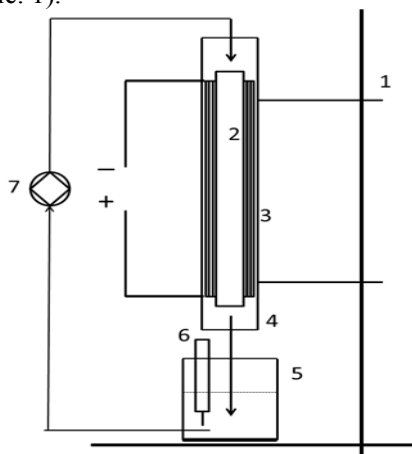


Рис. 1. Схема колоночной электросорбции: 1 - штатив лабораторный; 2- кварцевая трубка; 3- электроды; 4- трубка из полимерной пленки; 5- приемник выходного раствора; 6- анализатор TDS – 3; 7- перистальтический насос Elran 372. С.

Для изучения электросорбции с помощью перистальтического насоса Elran 372.С через колонку пропускали 50 мл раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  с исходной концентрацией 568.5 мг/л. Электропроводность выходного раствора измеряли с помощью анализатора HM Digital TDS Meter каждые 5 мин. Для определения концентрации раствора использовали калибровочную кривую (рис.2). Напряжение в диапазоне меньше 2.0 В измеряли вольтметром марки Sinometr VC9802A+.

Концентрацию металла в анализируемом растворе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  определяли по уравнению аппроксимации  $C_i = (\lambda - 9.778)/1.272$ . Оно было рассчитано методом наименьших квадратов по результатам измерений, приведённых на рис. 2; значение коэффициента корреляции  $R^2=0.999$ .

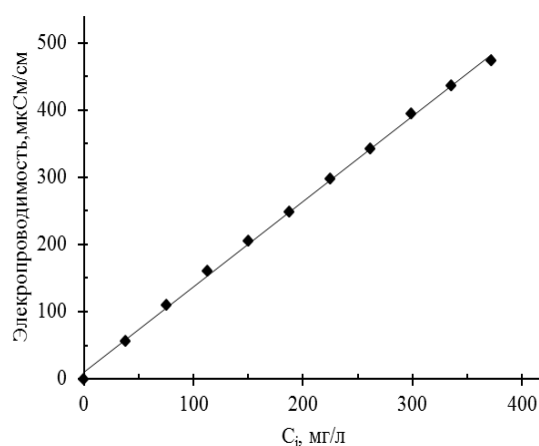


Рис. 2. Калибровочные зависимости для определения концентрации  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .

После каждого эксперимента электроды тщательно промывали дистиллированной водой.

Результаты экспериментов показаны на рис. 3.

При описании процессов использовали приведенные ниже определения.

Максимальную эффективность удаления соли определяли по уравнению

$$\eta_{\max} (\%) = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot 100}{C_0}, \quad \text{где } C_{\text{равн}} -$$

равновесная конечная концентрация соли, мг/л,  $C_0$  – исходная концентрация. При снижении концентрации от 568.5 мг/л до 114.83 мг/л, величина  $\eta_{\max}$  составила 74.52%.

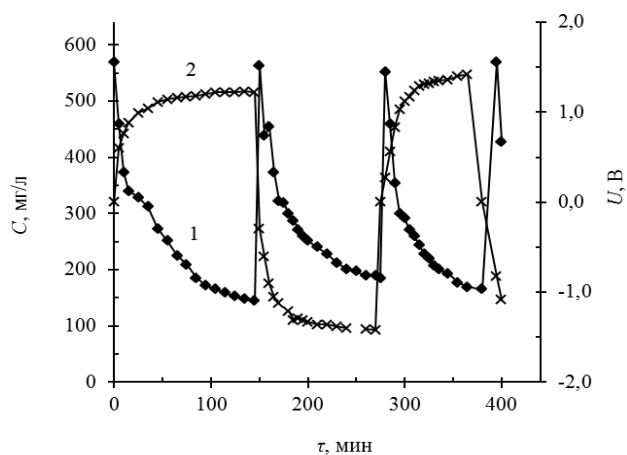


Рис. 3. Электросорбция и десорбция раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  при переключении напряжения от -1.4 В до +1.4 В, температуре 23°C и скорости протекания раствора 3 мл/мин. Кривая 1- зависимость концентрации раствора от времени; кривая 2 - зависимость напряжении от времени.

Емкость электрода определяли по уравнению  $E = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}$ , где  $V$  – объем пропущенного через

электроды раствора, л;  $m$  – масса электрода, г,  $C$  – конечная концентрация - и нашли, что  $E = 5.73$  мг/г.

Общие затраты энергии в цикле очистки определяются уравнением  $W = U \int I dt$ , где  $U$  – напряжение, В,  $I$  – сила тока,  $t$  – время. Удельные затраты энергии на массу удаленной соли с учётом объёма раствора  $V$  составили  $w = \frac{W}{(C_0 - C) \cdot V} =$

$3.3 \cdot 10^{-3}$  кВт.ч/г соли.

Выводы. Изучение электросорбции ионов  $\text{Ce}(\text{III})$  из раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  с исходной концентрацией 568.50 мг/л на модуле колонной электросорбции с пористым сепаратором показало, что при потенциале 1.4 В и скорости протекания 3 мл/мин, за 150 мин максимальная емкость составила 5.73 мг/г, а концентрация раствора уменьшилась до 114.83 мг/л. Максимальная эффективность удаления соли составила 74.52%. При перемене полярности ( $U = \pm 1.4$ В) десорбция протекала очень быстро (за 5 мин), что позволяет достигать степени концентрирования 24.8 и величину конечной концентрации 1.41 г/л при общих затратах энергии в цикле очистки  $3.3 \cdot 10^{-3}$  кВт.ч/г соли.

*Льву Шон Тунг, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Сергей Иванович Сиротин, к.т.н., ведущий научный сотрудник ООО Глобал СО. Россия, Химки.*

*Эдуард Григорьевич Раков, д.х.н., профессор РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Porada S., Zhao R., Van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P. M. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization //Progress in Materials Science. – 2013. – V. 58. – P.1388-1442.
2. Humplik T., Lee J., O'Hern S. C., Fellman B. A., Baig M. A., Hassan S. F., Atieh M. A., Rahman F., Laoui T., Karnik R., Wang E. N. Nanostructured materials for water desalination //Nanotechnology. – 2011. – V. 22. – P. 292001.
3. Ma C. Y., Huang S. C., Chou P. H., Den W., Hou C. H. Application of a multiwalled carbon nanotube-chitosan composite as an electrode in the electrosorption process for water purification //Chemosphere. – 2016. – V. 146. – P. 113-120.
4. Zhao R., Porada S., Bisheuvel P. M., Van der Wal A. Energy consumption in Membrane Capacitive Deionization for different water recoveries and flowrates, and comparison with Reverse Osmosis //Desalination.-2013.-V. 330. -P. 35-41.
5. Suss M. E., Baumann T. F., Worsley M. A., Rose K. A., Jaramillo T. F., Staderman M., Santiago J. G. Impedance-based study of capacitive porous carbon electrodes with hierarchical and bimodal porosity // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 241. – P. 266-273.

*Luu Son Tung, Sergey Ivanovich Sirotin, Eduard Grigorievich Rakov\**

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

\*e-mail: eduard\_rakov@rambler.ru

## COLUMN ELECTROSORPTION OF CERIUM(III) BY ELECTRODES FROM CARBON MATERIALS

**Abstract.** The module column for electrosorption with a pair of flexible spiral electrodes separated by an insulator was tested. The sorption and desorption (during switch of electrode polarity) was studied at voltage of 1.4 V, temperature 23 °C, concentration of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  in water 568.5 mg/L (pH 5.67), and solution speed of 3 mL/min. It was shown that the maximal capacity of the module and maximal effectiveness of salt extraction were equal to 5.73 mg/g and 74.52 %. The equilibrium concentration during electrosorption is fixed within 150 min, and at reverse of electrode polarity fixed within 5 min. That allows to reach the concentration ratio of 24.8 and solution final concentration of 1.41 g/L.

**Key words:** column electrosorption, carbon electrode, concentration of cerium (III)

УДК 621.039.7

А. Ю. Бомчук, А. В. Обручиков\*

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: alexobruch@mail.ru

## ПОИСК СПОСОБА СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

В работе проведен анализ влияния некоторых антипиренов на горючесть композиционного иодного сорбента. Установлено, что наиболее эффективно процесс тления (горения) подавляет добавка сернистого аммония. Выбрано оптимальное количество  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , ингибирующее процесс горения иодного сорбента в токе воздуха. В результате получен композиционный сорбент, относящийся классу материалов с низкой горючестью.

**Ключевые слова:** композиционные иодные сорбенты; улавливание радиоиода; горючесть; скорость горения; антипирены.

Важной характеристикой любого сорбционного материала, применяемого в системах вентиляции объектов атомной энергетики, является его способность сопротивления повышенным температурам и возгоранию. Целью настоящей работы является поиск способа снижения горючести композиционного иодного сорбента на основе пенополиуретана за счет внесения в него ингибиторов горения.

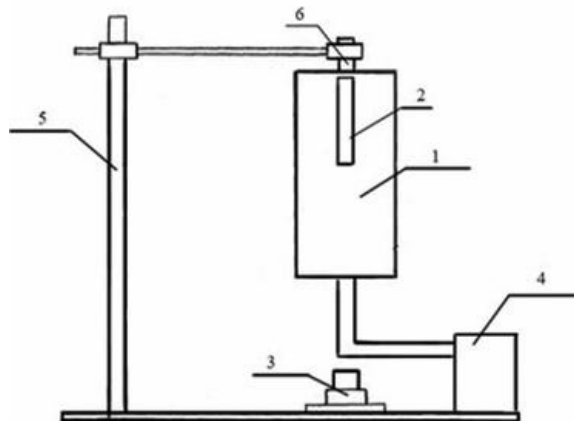
Получаемый композиционный сорбент представлял собой инертную пористую матрицу из пенополиуретана с нанесенным на неё слоем сорбирующего вещества [1]. Матрица – пенополиуретан RegiCell с повышенной химической стойкостью. Для получения композиционных сорбентов была выбрана фракция порошка активированного угля СКТ-3 100-160 мкм. Клеевая основа – водная дисперсия полиакрилата.

Из литературных данных стало ясно, что наиболее эффективными солями, ингибирующими процесс горения, являются фосфаты, сульфаты, бораты и пиросульфаты [2, 3].

Внесение антипирена в состав сорбента осуществляли в соответствии со следующей методикой:

- Из листа пенополиуретана вырезали бруски длиной 150 мм с квадратным сечением  $(10 \times 10) \pm 1$  мм.
- Бруски пропитывали водным раствором антипирена с определенной концентрацией.
- После сушки образцы равномерно пропитывали акриловым клеем.
- Обработанные бруски пенополиуретана помещали в смеситель и добавляли туда подготовленный импрегнированный порошок активированного угля.
- После перемешивания бруски сушили при комнатной температуре и избавлялись от излишков угля на виброгрохоте.

Определение группы горючести материалов производили на установке, приведенной на рис. 1.



**Рис. 1.** Стенд для испытания образцов: 1 – кварцевая труба; 2 – образец; 3 – горелка; 4 – компрессор; 5 – штатив; 6 – держатель образца.

Испытание образцов проводили в соответствии с ГОСТ 30244-94.

- Закрепляли образец (рис. 1, поз. 2) в держателе (6) в центре верхней части трубы (2).
- С помощью компрессора (4) направляли в трубу поток воздуха со скоростью 25 см/с.
- Подносили горелку (3) к образцу так, чтобы пламя действовало на середину нижнего торца.
- Засекали время тления образца после первого поджигания.
- После самостоятельного затухания или затухания в результате отделения куска горящего образца проводили повторное поджигание.

По результатам тестирования трех образцов определяли скорость горения (тления) измерением массы образца или измерением длины сгоревшей части образца.

Для классификации материала по степени горючести пользовались нижеприведенной таблицей 1.

По результатам исследования (табл. 2) стало ясно, что образец, необработанный антипиреном, относится к материалам повышенной горючести (Г4). Остальные образцы с добавкой антипиренов (за исключением силиката натрия) переходят в класс материалов умеренной горючести (Г2).

Таблица 1. Классификация степени горючести [4]

Группа горючести материалов	Параметры горючести		
	Степень повреждения по длине, %	Степень повреждения по массе, %	Продолжительность самостоятельного горения, с
Г1	≤65	≤20	0
Г2	≤85	≤50	≤30
Г3	>85	≤50	≤300
Г4	>85	>50	>300

Г1 – низкая горючесть, Г2 – умеренная горючесть, Г3 – средняя горючесть, Г4 – повышенная горючесть.

Таблица 2. Сравнительные результаты испытания образцов с различными антипиренами

Антипирен	m <sub>0</sub> , г	m <sub>кон</sub> , г	t <sub>тлен</sub> , мин	Степень повреждения по длине, %	Скорость тления	
					мм/мин	мг/мин
-	3,083±0,216	0,661±0,115	1,98±0,14	76,7±5,4	56,6±4	1197±83
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> насыщ. р-р	4,723±0,331	3,470±0,521	4,32±0,3	23,3±1,6	8,1±1	289±20
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> насыщ. р-р	4,486±0,314	3,036±0,455	4,87±0,34	34,7±2,4	10,5±1	308±22
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 10% р-р	4,463±0,312	2,259±0,339	8,17±0,57	44,0±3,1	8,8±1	276±19
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% р-р	4,936±0,346	4,187±0,628	4,62±0,32	12,0±0,8	3,6±1	136±10
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 10% р-р	4,483±0,314	3,091±0,464	6,43±0,45	25,0±1,8	5,8±1	217±15
Соль Грэма 10% р-р	4,891±0,342	3,633±0,545	6,58±0,46	22,3±1,6	4,9±1	178±2
Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> 10% р-р	4,698±0,329	3,047±0,457	4,86±0,34	33,7±2,4	10,4±1	338±3
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> насыщ. р-р	1,469±0,103	0,969±0,145	2,55±0,18	33,3±2,3	19,6±2	196±14

Минимальная скорость тления наблюдается у образцов, обработанных сернокислым аммонием и солью Грэма. А наибольшей скоростью тления обладает необработанный образец и образец с внесенным метасиликатом натрия.

Из-за плохой растворимости в воде в дальнейшем не использовали натрий тетраборнокислый и пирофосфат натрия. Остальные химические вещества обладают более низкой ингибирующей горение способностью.

Дальнейший сравнительный анализ горючести проводили с двумя выбранными химическими соединениями – сернокислым аммонием и солью Грэма. Для того, чтобы снизить степень повреждения и скорость тления образца, увеличили концентрацию антипирена последовательно до 15 и 20% и провели серию испытаний с приготовленными образцами (табл. 3).

Таблица 3. Сравнительные результаты испытания образцов, обработанных растворами антипиренов с различной концентрацией

Антипирен	m <sub>0</sub> , г	m <sub>кон</sub> , г	t <sub>тлен</sub> , мин	Степень повреждения, %	Скорость тления	
					мм/мин	мг/мин
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% р-р	3,808± 0,266	3,195±0,479	2,87±0,20	6,0±0,4	3,1±1,0	212±15
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20% р-р	2,869± 0,201	1,963±0,137	6,98±0,49	19,7±1,4	4,2±0,4	130±9
Соль Грэма 15% р-р	3,495± 0,245	2,783±0,195	2,92±0,20	11,0±0,8	5,5±0,3	271±19
Соль Грэма 20% р-р	3,254± 0,228	2,356±0,165	4,62±0,32	16,3±1,1	5,3±0,2	195±14

Таблица 4. Сравнительные результаты испытания образцов, обработанных растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с ПАВ

Антипирен	$m_0$ , г	$m_{\text{кон}}$ , г	$t_{\text{тлен}}$ , мин	Степень повреждения, %	Скорость тления	
					мм/мин	мг/мин
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10% p-p с ПАВ	4,107± 0,287	2,711±0,407	8,41±0,59	20,7±1,4	3,7±0,1	167±12
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15% p-p с ПАВ	3,987± 0,279	3,067±0,460	4,97±0,35	8,0±0,6	2,4±0,1	183±13
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20% p-p с ПАВ	4,492± 0,314	4,339±0,651	1,29±0,09	1,0±0,1	1,2±0,1	73±5

Логично было предположить, что минимальной горючестью будут обладать образцы, обработанные насыщенным раствором антипирена. Однако при нанесении акрилового клея на пенополиуретановую подложку, пропитанную насыщенным раствором сернистого аммония (800 г/л), наблюдалось спонтанное образование достаточно крупных комков полиакрилата. Распределение по образцу было крайне неравномерным, сгустками клея. Таким образом, мы исключили насыщенный раствор соли из рассмотрения.

Из данных табл. 4 видно, что скорость тления у образцов с добавкой ПАВ равномерно снижается с ростом концентрации сульфата аммония, чего не наблюдалось в отсутствие поверхностно-активных веществ.

Таким образом, при тестировании образца, обработанного 20% раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  совместно с ПАВ, степень его повреждения составила менее 1%, а скорость тления – 1,2 мм/мин, что относит его уже к классу Г1 – материалу с низкой горючестью.

**Бомчук Анастасия Юрьевна** студентка 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиэкологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Обручиков Александр Валерьевич** к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиэкологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

### Литература

1. Меркушкин А.О., Обручиков А.В. Улавливание радиоактивного метилиодида композиционным сорбентом на основе пенополиуретана // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции. Юргинский технологический институт. Томск. 2013. – С. 18-21.
2. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. Москва: Наука, 1981. – 280 с.
3. Шаповалов А.В. Пожаробезопасность пенополистирольных плит при термоизоляции зданий и сооружений // Фасадные системы утепления с применением пенополистирола: эталон экологически безопасного и экономичного энергоэффективного строительства. Сб. докл. Киев. 2013. – С. 32-37.
4. ГОСТ 30244-94. Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть.

*Bomchuk Anastasiya Yuryevna, Obruchikov Alexander Valeryevich\**

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

\* e-mail: alexobruch@mail.ru

### THE SEARCH METHOD OF REDUCING FLAMMABILITY OF COMPOSITE IODINE SORBENTS BASED ON POLYURETHANE FOAM

#### Abstract

The paper analyzes the influence of some flame retardants in the combustibility of the composite iodine sorbent. It is established that the most efficient decay process (burning) suppresses the addition of ammonium sulfate. Selected the optimal amount of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , inhibiting the combustion process of the iodine sorbent in flowing air. The result is a composite sorbent that is specific to a class of materials with low flammability.

**Key words:** composite iodine sorbents; trapping of radioiodine; flammability; burning rate; flame retardants.

УДК 546.79:54-414

Е.А. Захарченко<sup>1</sup>, А.А. Захарова<sup>2</sup>, Е.А. Тюпина<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: tk1972@mail.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НА ПРИМЕРЕ ЛАНТАНА

Исследована возможность получения твердофазных экстрагентов путем импрегнирования носителей тетраоктилдигликольамидом. Определена сорбционная способность твердофазных экстрагентов на основе Таунита и полистирола. Определены условия извлечения лантаноидов из растворов азотной кислоты на примере лантана.

**Ключевые слова:** сорбционное выделение, лантаниды, твердофазные экстрагент, тетраоктилдигликольамид.

Избирательное выделение трехвалентных актинидных и лантанидных элементов из азотнокислых растворов переработки отработавших ядерных материалов является важной задачей радиохимии. Для этих целей перспективными являются твердофазные экстрагенты, полученные с использованием лигандов, характеризующихся высокой эффективностью и избирательностью [1, с. 34]. Наиболее перспективными лигандами для извлечения трехвалентных актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов являются дигликольамиды [2, р. 1752], в частности тетраоктилдигликольамид (ТОДГА) [3, р. 464].

Целью данной работы является получение твердофазных экстрагентов путем импрегнирования твердых носителей лигандом ТОДГА и изучение их сорбционных свойств на примере лантана.

*Растворы и реагенты.* Использовали растворы La(III) ( $C_{исх} = 20$  мкг/мл) в 3М HNO<sub>3</sub>. В качестве твердых носителей использовали углеродные нанотрубки Таунит (НаноТехЦентр, Тамбов) и высокосшитый полистирол ВСПС (Biotage, Швеция). Лиганд ТОДГА синтезирован в ООО «Сорбент-Технологии», (Москва).

*Получение ТФЭ.* Импрегнирование лигандом проводили в дихлорэтаноле и в растворах 1-5 М HNO<sub>3</sub> при соотношении массы носителя и лиганда 1:1 по методике, разработанной в ГЕОХИ РАН [4, с. 149]. Степень удерживания и содержание лиганда на твердой фазе определяли по увеличению массы носителя после импрегнирования.

*Сорбционное выделение* проводили в статических условиях путем встряхивания 5 мл раствора с 50 мг сорбента в течение 1 часа. Степень извлечения (R, %) рассчитывали по разности концентраций в исходном растворе и в растворе после сорбции, отнесенной к концентрации в исходном растворе. Коэффициент распределения ( $K_D$ , мл/г) рассчитывали по формуле:

$$K_D = (C_{равн. La \text{ в твердой фазе}}) / (C_{равн. La \text{ в растворе}}) \quad (1)$$

Сорбционную емкость (СЕ, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$CE = [(C_{исх} - C_{равн}) \cdot V_{p-ра}] / m_{сорбента} \quad (2)$$

*Определение La(III)* проводили спектрофотометрически с реагентом Арсеназо III по известной методике [5, с. 288]. Перед определением азотнокислые растворы La переводили в солянокислые путем двукратного упаривания с 6М HCl.

Получен ряд твердофазных экстрагентов путем импрегнирования Таунита и ВСПС в азотнокислых растворах и для сравнения в дихлорэтаноле. Определены степень удерживания и содержание ТОДГА в твердой фазе. Установлено, что на полистирольном носителе ТОДГА удерживается более чем на 90% не зависимо от среды, в которой проводили импрегнирование. Содержание лиганда в твердой фазе 0,5 г/г. Удерживание ТОДГА на Тауните определяется средой, в которой проводили импрегнирование. Наиболее полно лиганд удерживается в дихлорэтаноле и 1М HNO<sub>3</sub>: степень удерживания 75% и 90% соответственно; содержание лиганда 0,4 и 0,5 г/г.

Определены степень извлечения и коэффициенты распределения лантана твердофазными экстрагентами ВСПС-ТОДГА и Таунит-ТОДГА, полученными в разных средах (табл.1). Установлено, что сорбционная способность твердофазных экстрагентов на основе ВСПС выше, чем на основе Таунита. Выбраны сорбционные материалы, обеспечивающие максимальную степень извлечения лантана из растворов 3М HNO<sub>3</sub>: ВСПС-ТОДГА и Таунит-ТОДГА, полученные импрегнированием в дихлорэтаноле и в 3М HNO<sub>3</sub>.

На основе экспериментальных данных по степени извлечения La(III) в зависимости от времени контакта сорбента и раствора определено время для полного (более 90%) извлечения лантана – 20 мин, что характеризует хорошие кинетические свойства полученных сорбционных материалов.



Таблица 1. Степень извлечения La(III) ТФЭ, полученными при импрегнировании ТОДГА в различных средах (3М HNO<sub>3</sub>, V<sub>p-ра</sub> = 5мл, m<sub>ТФЭ</sub> = 50 мг, время контакта – 1 час)

Твердофазные экстрагенты	Условия импрегнирования ТОДГА	Степень извлечения, %	Коэффициенты распределения, мл/г
Таунит-ТОДГА	дихлорэтан	85	570
	1М HNO <sub>3</sub>	73	264
	3М	89	770
	5М	70	233
ВСПС-ТОДГА	дихлорэтан	90	900
	1М HNO <sub>3</sub>	85	545
	3М	93	1233
	5М	89	809

Определена сорбционная емкость твердофазных экстрагентов при исходной концентрации La(III) - 1000 мг/мл (V<sub>p-ра</sub> - 5 мл, m<sub>ТФЭ</sub> = 20 мг, время контакта

7 суток), которая составила для ВСПС, импрегнированного ТОДГА в ДХЭ и в 3М HNO<sub>3</sub>: 90 и 78 мг/г; для Таунита – 43 и 25 мг/г соответственно. Изучена возможность сорбционного извлечения лантанидов при непосредственном добавлении ТОДГА и носителя в азотнокислый раствор. Для этого к 10 мл раствора 3М HNO<sub>3</sub>, содержащего микроколичества лантана, одновременно добавляли ТОДГА (50 мг) и носитель (ВСПС или Таунит, 50 мг). При перемешивании смеси в течение 30-60 мин образуется твердая фаза, а лантан полностью извлекается в образовавшуюся твердую фазу: степень извлечения La(III) за время контакта 30 мин составляет более 95%.

Полученные экспериментальные данные показали перспективность лиганда ТОДГА для разработки твердофазных способов извлечения радионуклидов из азотнокислых растворов с использованием различных твердых носителей.

*Захарченко Елена Александровна, к.х.н., с.н.с. Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Россия, Москва.*

*Захарова Анастасия Александровна, студент РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Тюпина Екатерина Александровна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А. Твердофазные экстрагенты для концентрирования и разделения радионуклидов. Новые возможности // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 1. С.34-41.
2. Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. Chemistry of Diglycolamides: Promising Extractants for Actinide Partitioning.// Chemical Reviews 2012. VI.112, P. 1751-1772.
3. Ansari S.A., Pathak P.N., Manchanda V.K., Husain M., Prasad A.K., Parmar V.S. N, N, N', N', – Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW). /Solv. Extr. Ion Exch.. 2005. 23 (4). pp. 463 – 479.
4. Захарченко Е.А., Маликов Д.А., Молочникова Н.П., Мясоедова Г.В., Куляко Ю.М. Сорбционное выделение U(VI), Pu(IV), Am(III) из азотнокислых растворов твердофазными экстрагентами на основе углеродных нанотрубок Таунит и полистирольных носителей.// Радиохимия. 2014, Т. 56. № 1. С. 26–29.
5. Саввин С.Б. Органические реагенты группы Арсеназо III. М., Атомиздат, 1971, 352 с.

*Zaharchenko Elena Aleksandrovna<sup>1</sup>, Zaharova Anastasiya Alexandrovna<sup>2</sup>, Tyupina Ekaterina Alexandrovna<sup>2\*</sup>*

<sup>1</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: tk1972@mail.ru

## PREPARATION OF SOLID-PHASE EXTRACTANTS BY USING TETRAOCTYLDIGLICOLAMIDE LIGAND AND THEIR SORPTION PROPERTIES RESEARCH ON THE EXAMPLE OF LANTHANUM

### Abstract

The possibility of preparation of solid-phase extractants by impregnation with tetraoctyldiglicolamide ligand was studied. Sorption ability of solid-phase extractants based on Taunit and polystyrene supports was determined. Conditions of the lanthanides removal from nitric acid solutions were determined on the example of lanthanum.

**Key words:** sorption recovery, lanthanides, nitric acid solutions, solid-phase extractants, tetraoctyldiglicolamide.

УДК 621.039.7

А. А. Кондрашова<sup>1\*</sup>, Н. Д. Андрющенко<sup>2</sup>, Е. В. Захарова<sup>2</sup>, Е. А. Тюпина<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

117342, Москва, Обручева ул., д. 40

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

115409, Москва, Каширское ш., 31.

\* e-mail: aleks.kn.92@gmail.com

## СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АПАТИТА И ВЕРМИКУЛИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДАМ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

В результате работы были определены сорбционные характеристики апатита и вермикулита. Установлены и объяснены зависимости сорбционных характеристик апатита и вермикулита от концентрации конкурирующих ионов в растворе. Определены физико-химические формы сорбированных ионов методом последовательного выщелачивания. Установлено, что вермикулит имеет лучшую сорбционную характеристику, а сорбированные ионы представлены прочнофиксированными и обменными формами.

**Ключевые слова:** определение сорбционных характеристик, апатит, вермикулит, конкурирующие ионы, последовательное выщелачивание, физико-химические формы.

Геохимические проницаемые редокс-барьеры считаются эффективным и дешевым способом очистки загрязненных вод от радионуклидов и других примесей различного происхождения. В рамках данного способа решения проблемы вредного воздействия захоронения РАО и эксплуатации АЭС изучаются и разрабатываются новые природные сорбенты, методы их обработки, новые материалы для инженерных барьеров, изучается взаимодействие различных радионуклидов с горной породой, которая содержится на территории подземных захоронений и атомных станций.

В данной работе была изучена сорбционная способность двух минеральных пород – апатита и вермикулита, по отношению к радионуклидам Cs и Sr. Соотношение твердой и жидкой фаз было взято 1:20 при 1 г навески минерала. Для каждого радионуклида проводилось по два параллельных опыта. Исходная жидкая фаза – водный раствор с концентрацией радиоактивного иона равной  $C_{Sr} = 7,65 \cdot 10^{-10}$ ,  $C_{Cs} = 2,34 \cdot 10^{-10}$  моль/л. Рабочие растворы доводились до pH = 7.

Основными сорбционными характеристиками являются – степень сорбции (S) и коэффициент межфазового распределения (Kd), которые определялись по формулам 1 и 2 [1]:

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

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

$$Kd = (S / (1 - S)) \cdot (V / m), \quad (2)$$

где  $V$  – объем жидкой фазы, мл;  $m$  – масса породы, г.

Было проведено сравнение кинетики сорбции радионуклидов Cs и Sr на образцах минералов апатита и вермикулита (рис. 1).

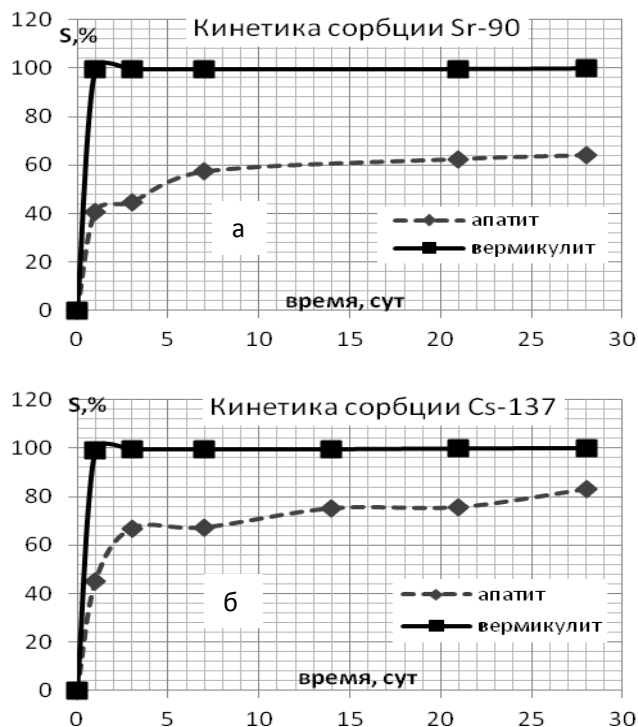


Рис.1. Кинетика сорбции на апатите и вермикулите ионов Sr (а), Cs (б)

Сорбционная способность у вермикулита, как и предполагалось, оказалась выше, чем у апатита. Вермикулит уже на первые сутки контакта с раствором извлекает из раствора практически весь объем радионуклида.

Полученные данные позволяют предположить, что слоистая структура вермикулита аналогична молекулярной структуре глинистых материалов, и что ионы радионуклидов входят в пустоты между слоями или встраиваются в молекулярную решетку минерала.

Рассчитанные значения коэффициента распределения для вермикулита оказались

существенно выше, чем у апатита. Так, для апатита при сорбции ионов Sr коэффициент распределения  $K_d = 35,71$ , а ионов Cs –  $K_d = 98,16$ . Для вермикулита эти значения составили:  $K_d = 19980$  – для Sr и  $K_d = 199980$  – для Cs.

Для изучения влияния состава водной фазы на степень сорбции было проведено исследование влияния конкурирующих ионов водорастворимых солей на сорбционную способность минералов по отношению к ионам радионуклидов Sr и Cs. Параллельные опыты проводились для апатита и вермикулита, в качестве конкурирующих ионов для Cs были выбраны ионы  $K^+$ , для Sr – ионы  $Ca^{2+}$  [1]. Соотношение т:ж было принято равным 1:20, масса навески – 1г. Состав жидкой фазы был выбран следующим: концентрации ионов  $K^+$  и  $Ca^{2+}$  составляли  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-3}$  моль/л [1], концентрация радиоактивного иона -  $C_{Sr} = 8,28 \cdot 10^{-10}$ ,  $C_{Cs} = 2,9 \cdot 10^{-10}$  моль/л.

По данным эксперимента были построены графики зависимости степени сорбции от времени при различных концентрациях конкурирующих ионов в растворах, которые представлены на рис. 2.

На представленных графиках видно, что особенно сильное влияние конкурирующие ионы оказывают на сорбционные способности апатита. Для радионуклидов стронция при наличии в растворе даже низкой концентрации ионов  $Ca^{2+}$  степень сорбции не поднимается выше 10% спустя 3 недели. При более высокой концентрации степень сорбции опускается еще ниже. Аналогичный эффект дает сорбция Cs на апатите, но влияние не такое сильное: при низкой концентрации  $K^+$  сорбция ионов цезия не превышает 80%, что значительно ниже, чем при их отсутствии.

Конкурирующие ионы влияют на сорбционные характеристики вермикулита в значительно меньшей степени, чем апатит. Для радионуклидов стронция высокие концентрации конкурирующего иона  $Ca^{2+}$  значительно снижают степень сорбции, однако, при низких концентрациях степень сорбции у вермикулита изменяется незначительно по сравнению с проведенной ранее кинетикой сорбции без конкурирующих ионов. Следует отметить, что при сорбции радионуклидов цезия на вермикулите наличие конкурирующих ионов практически не оказывает никакого воздействия даже при высоких концентрациях. Вермикулит имеет более устойчивые сорбционные характеристики по отношению к условиям опыта, чем апатит.

Для проверки удерживающей способности радионуклидов и определения физико-химической формы нахождения сорбированных ионов на поверхности минерала была проведена десорбция ионов радиоактивного Cs-137 из вермикулита.

Исследование проводилось методом последовательного выщелачивания растворами различного состава ионов цезия из использованного образца вермикулита по схеме [2]: 1-й этап - десорбция водорастворимых форм дистиллированной водой; 2-й этап – вымывание

обменных форм с 1М р-ром хлорида магния; 3-й этап – вымывание обменных и органических форм с 1М ацетатом аммония; 4-й этап – вымывание поверхностных комплексобразовательных форм с 1М соляной кислотой; 5-й этап – с 6М соляной кислотой – прочнофиксированных форм (табл. 1).

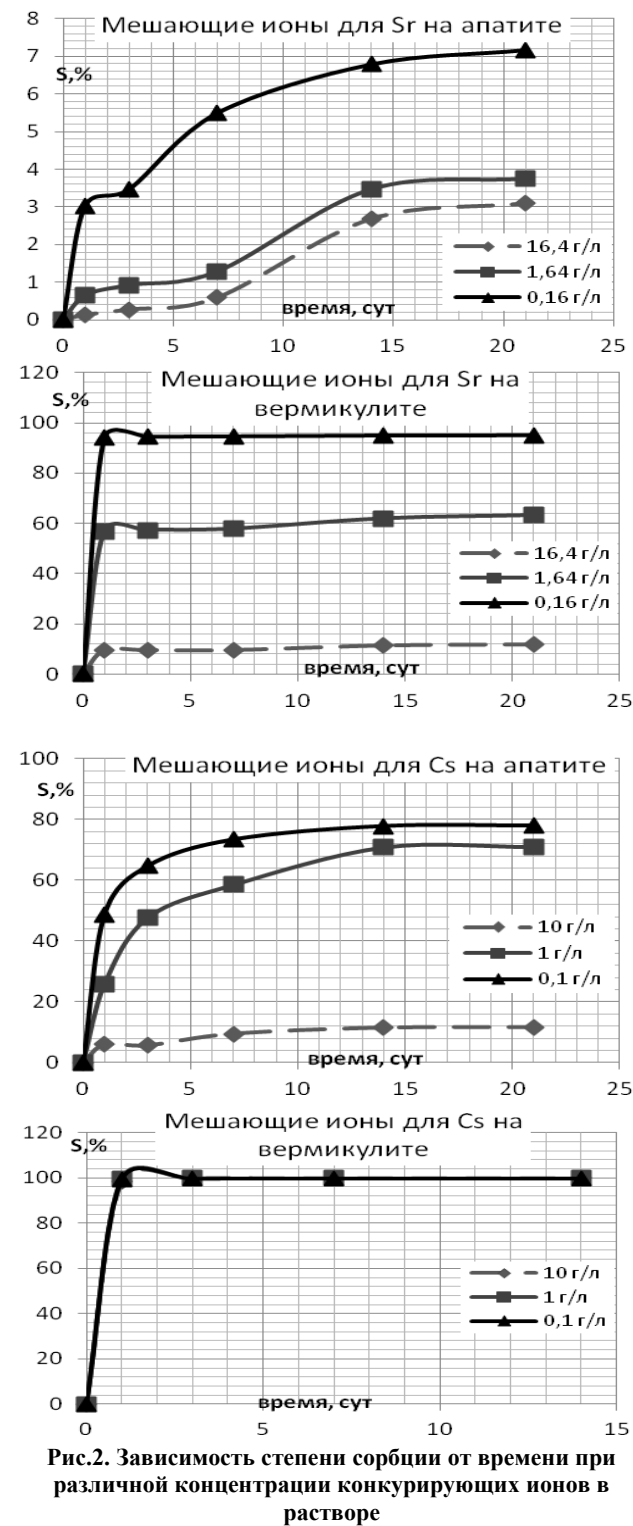


Рис.2. Зависимость степени сорбции от времени при различной концентрации конкурирующих ионов в растворе

По первой схеме процесса время контакта - 2 часа, по второй – две стадии по 1 часу, каждая со свежей порцией десорбирующего раствора.

Таблица 1. Последовательное выщелачивание ионов Cs из образца вермикулита

Время	C <sub>0</sub> , Бк/г	Степень десорбции, %					Несмыт., %
		вода	1М MgCl <sub>2</sub>	ацетат аммония	1М HCl	6М HCl	
2 часа	2487,51	0,40	6,22	1,21	1,83	11,98	79,74
1' ч		0,56	8,17	1,50	1,79	18,29	72,18
1" ч		0,40	7,27	0,44	1,14	15,56	76,76

По данным селективной десорбции видно, что более 70% радиоактивных ионов вермикулит задерживает в себе даже после жесткой обработки 6М соляной кислотой. Это говорит о том, что ионы цезия прочно взаимодействуют со слоистой поверхностью вермикулита и удерживаются на ней, что, несомненно, является еще одним положительным качеством вермикулита.

Самые высокие значения степени десорбции дает обработка 6М соляной кислотой, что говорит о прочной фиксации ионов на поверхности минерала. Чуть меньше 10% составляет степень десорбции при вымывании ионов с 1М раствором хлорида магния, что соответствует обменной форме ионов, находящихся на поверхности вермикулита. Значение

степени десорбции 2-4% показывают водорастворимые, обменные и комплексные формы, потому что десорбируются водой, ацетатом аммония и 1М соляной кислотой. По результатам селективной десорбции сорбированные ионы Cs на вермикулите представлены в основном прочнофиксированными и обменными физико-химическими формами.

Таким образом установлено, что вермикулит обладает существенно более высокими сорбционными характеристиками, чем апатит по отношению к радионуклидам цезия и стронция, сохраняя при этом достаточную удерживающую способность к данным радионуклидам.

**Кондрашова Александра Андреевна**, студентка 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиозологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Андрющенко Наталья Дмитриевна**, научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва.

**Захарова Елена Васильевна**, к.х.н., заведующая лабораторией Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва.

**Тюпина Екатерина Александровна**, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиозологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, доцент кафедры технологии замкнутого ядерного топливного цикла НИЯУ МИФИ, Россия, Москва.

### Литература

- Shih-Chin T., Tsing-Hai W., Ming-Hsu L., Yuan-Yaw W., Shi-Ping T. //Journal of Hazardous Materials. – 2009. Vol. 161. – P. 854-861.
- Горяченкова Т. А., Казинская И. Е., Лавринович Е. А., Новиков А. П. Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: тезисы докл. IV Междун. конф. (Томск, 4-8 июня 2013 г.). – Томск, 2013. – С. 151-154.

*Kondrashova Aleksandra Andreevna<sup>1\*</sup>, Andryushchenko Natalia Dmitrievna<sup>2</sup>, Zakharova Elena Vasilevna<sup>2</sup>, Tyupina Ekaterina Aleksandrovna<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

<sup>3</sup> National Research Nuclear University MEPHI, Moscow, Russia

\* e-mail: aleks.kn.92@gmail.com

## SORPTION CHARACTERISTICS OF APATITE AND VERMICULITE REGARDING TO RADIONUCLIDES OF CESIUM AND STRONTIUM

### Abstract

The study identified sorption characteristics of apatite and vermiculite. Established and explained based on the sorption characteristics of apatite and vermiculite on the concentration of competing ions in solution. Defined physico-chemical form of sorbed ions by the method of successive leaching. It is established that the vermiculite has the best sorption characteristics, and the sorbed ions are presented hard fixed and exchangeable forms.

**Key words:** determining the sorption characteristics, apatite, vermiculite, competing ions, successive leaching, physico-chemical form.

УДК 537.9; 544.35.03

В. И. Ермаков, А. С. Лищенко\*, Д. А. Танасюк

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: anton19209@yandex.ru

**ВНУТРЕННИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В РАСТВОРАХ ВОДА–ДИОКСАН, ВОДА–АЦЕТОНИТРИЛ ХЛОРИД МАРГАНЦА (II)**

В результате работы были измерены времена спиновой релаксации протонов в водно-диоксановых и водно-ацетонитрильных растворах в отсутствие и в присутствии парамагнитных ионов Mn(II), а также сняты спектры ЭПР. Далее спектры ЭПР были разложены на сумму шести линий СТС и уширенной линии; были определены их параметры. Полученные данные указывают на влияние структуры водной фазы на магнитное окружение протонов и ионов Mn(II).

**Ключевые слова:** водно-органические системы; время спиновой релаксации; электронный парамагнитный резонанс; ЭПР; сверхтонкая структура; СТС.

Смеси жидких растворителей в химии и химической технологии играют важную роль, поскольку вариацией их состава можно активно влиять на механизм и выход соответствующих реакций [1-3]. Состав таких смесей, выбор их компонентов и химические свойства полученных смешанных растворителей зависят от строения и свойств как самих компонентов, так и, особенно, от свойств образовавшейся сложной системы, ее внутренних электрических и магнитных полей и кинетики молекул растворителя. В настоящем сообщении рассматриваются особенности спектров ЭПР иона  $Mn^{+2}$  в зависимости от соотношения компонентов вода/ацетонитрил, электропроводности этой системы и скоростей ЯМ-релаксации в растворах вода–диоксан, вода–ацетонитрил, вода–ацетонитрил– $MnCl_2$  в зависимости от соотношения компонентов смешанного растворителя.

Для приготовления растворов диоксан-вода были использованы 1,4-диоксан (ч.д.а.), ацетонитрил (ч.д.а.) и однократно дистиллированная вода. Для суждения о молекулярной подвижности выполнялись измерения времен спиновой релаксации  $T_1$  и  $T_2$  на установке спинового эха по двухимпульсному методу Хана. Регистрировалась амплитуда сигнала эха при вариациях времени следования серий импульсов и задержек между  $90^\circ$  и  $180^\circ$  импульсами; полученные зависимости обрабатывались по МНК, где  $T_1$  и  $T_2$  — расчетные параметры.

Информация о внутренней симметрии электрического поля растворов получена методом ЭПР. Для этого в образец раствора вводился раствор хлорида марганца (II). Полученные спектры содержат шесть узких линий d-электронов  $Mn^{+2}$  и его ядра, образующихся в результате их анизотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ядром  $^{55}Mn$ , и одну широкую линию.

Влияние состава исследуемых растворов на время  $T_1$  представлено на рис. 1А. Из него следует, что добавление органического компонента уменьшает время спин-спиновой релаксации, причем при мольной доле диоксана выше 0,1 (<10%)

время  $T_1$  практически выходит на плато, а в случае ацетонитрила  $T_1$  продолжает почти линейно уменьшаться.

Общее уравнение для зависимости времени  $T_1$  от межмолекулярного взаимодействия [4, с. 29]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{intermol}} = 9\pi^2 \gamma^2 \hbar^2 \eta \frac{N}{10kT}, \quad (1)$$

показывает, что время межмолекулярной релаксации  $(T_1)_{\text{intermol}}$  обратно пропорционально вязкости  $\eta$ . Наблюдаемые в эксперименте изменения  $T_1$  в случае системы В–Д (вода–диоксан) происходят практически скачком от воды к диоксану в области мольных отношений  $[D]/[B] \approx 0,1$ . Это означает, что в данной области возникают комплексы состава  $D+4B$ , концентрация которых и вязкость достигают максимума при  $[D]/[B] = 0,2$  [5, Табл. 124]. Следовательно, имеются две области подвижности молекул смеси, и переход от одной области к другой происходит скачком. Кроме того, в растворах с большим количеством диоксана (<0,1) время  $T_1$  выходит на постоянное значение, в то время как в случае ацетонитрила оно продолжает уменьшаться. Это означает, что подвижность молекул в смеси ацетонитрил–вода изменяется плавно во всем интервале соотношений компонентов. Полученное в эксперименте время релаксации воды совпадает с литературными данными для обезгаженной воды:  $T_1 \approx 3,52$  с [6, с. 41].

Измерения значений времени релаксации секундного диапазона встречает некоторые аппаратно-методические сложности. Поэтому в дальнейших экспериментах водно-органические растворы готовились путем смешения органического компонента не с водой, а с водным раствором  $MnCl_2$ , ионы  $Mn^{+2}$  которого существенно снижают время релаксации протонов в водно-органических системах.

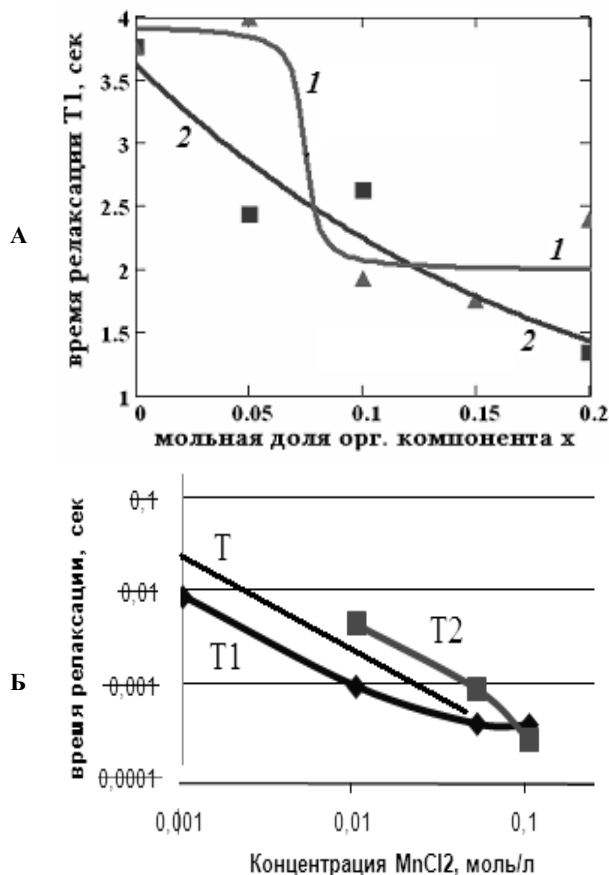


Рис.1. (А) Зависимость времени спин-решеточной релаксации T1 в водных растворах диоксана (1) и ацетонитрила (2) от содержания органического компонента. (Б) Зависимость времени спин-решеточной T1 и спин-спиновой T2 релаксации от концентрации хлорида марганца.

Для определения наиболее подходящей концентрации  $MnCl_2$  сначала были получены зависимости времени T1 и T2 от концентрации электролита, рис. 1Б. На рисунке также приведена усредненная зависимость  $T = (T1+T2)/2$ . Из рис. 1Б следует, что в интервале концентраций  $0,001 \div 0,1$  моль/л время релаксации протонов смешанного растворителя в диапазоне  $500 \div 0,1$  мс. Исходя из этой зависимости, концентрация хлорида марганца в смешанном растворителе была выбрана равной  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Полученные для этой концентрации зависимости T1 и T2 приведены на рис. 2.

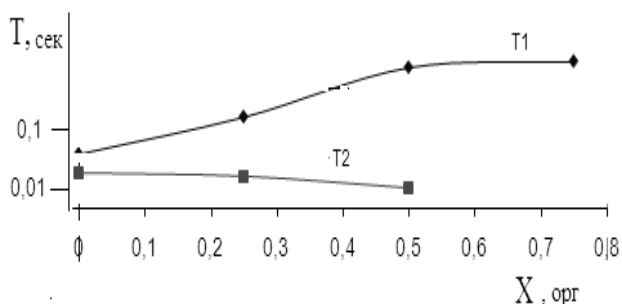


Рис. 2. Зависимость времени протонной релаксации T1, T2 от состава X смешанного растворителя.

Из него следует, что с ростом количества органического компонента время спин-спиновой

релаксации T2 уменьшается, время спин-решеточной релаксации T1 возрастает. Это может означать, что органический компонент снижает молекулярную подвижность (ур. 1). Уменьшение времени T2 свидетельствует об усилении взаимодействия в ансамбле протонов. Сделанные выводы носят предварительный характер и нуждаются в дополнительной проверке; однако они позволяют поставить вопрос об особенностях внутренних полей в молекулярном ансамбле вода-органический компонент. Для этого воспользуемся спектрами ЭПР ионов  $Mn^{+2}$ , сверхтонкая структура которых, рис. 3А, чувствительна к влиянию симметрии внутреннего поля [7], образованного молекулами компонентов смешанного растворителя. Обработка спектров показала, что ширина линий СТС и параметры уширенной линии в спектре ЭПР ионов  $Mn^{+2}$  резко зависят от количества органического компонента в смеси, рис. 3Б.

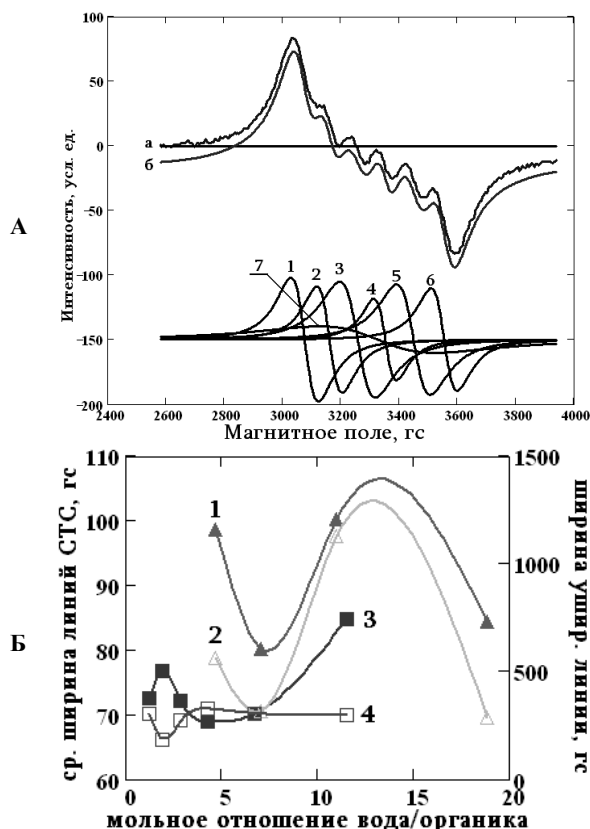


Рис. 3. (А) СТС в спектре ЭПР водного раствора  $MnCl_2$  с концентрацией 2 моль/л. Показаны: (а) – экспериментальный спектр; (б) – разложение спектра на 7 линий (сдвинуто вниз для наглядности); (1–6) – линии СТС; (7) – широкая линия (1–7 сдвинуты вниз для наглядности). (Б) Зависимость средней ширины линий СТС (1 – диоксан; 3 – ацетонитрил) и ширины уширенной линии (2 – диоксан; 4 – ацетонитрил) спектров ЭПР систем водный р-р  $MnCl_2$ –органика.

Это свидетельствует об изменении симметрии внутреннего электрического поля, образованного в молекулярной структуре компонентами смеси. В то же время, отношение ширин крайних линий СТС к средним с ростом мольного отношения [В]/[О] (О – органический компонент) увеличивается для диоксана (≈ от 1,0 до 1,8). Такой рост, согласно [7], происходит при увеличении концентрации  $Mn(II)$  в

водном растворе от  $1,5 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Это означает, что при формировании комплексов Д+4В часть воды связывается молекулами диоксана и переходит в водно-органическую фазу, не содержащую ионов Mn(II), при этом их концентрация в водной фазе возрастает. Для ацетонитрила отношение ширин наоборот уменьшается ( $\approx$  от 2,2 до 1,0), что свидетельствует о снижении эффективной концентрации Mn(II), т.е. о разбавлении раствора. Это означает, что молекулы ацетонитрила и молекулы воды образуют только одну фазу, содержащую MnCl<sub>2</sub>, и это согласуется с данными, рис. 1А. Также следует отметить, что с

ростом содержания диоксана (в отличие от ацетонитрила) наблюдается некоторое снижение констант СТС в левой части спектра и увеличение в правой. Подобный рост асимметричности спектра ЭПР связан с увеличением времени корреляции вращательного движения молекул, пропорционального вязкости раствора, что также качественно согласуется с данными, рис. 1А.

Таким образом, приведенные данные указывают на тесную связь структуры раствора, молекулярной подвижности и симметрии полей, образованных компонентами раствора.

*Ермаков Виктор Иванович, д.х.н., профессор кафедры химии высоких энергий и радиозологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Лищенко Антон Сергеевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Танасюк Дмитрий Александрович, инженер кафедры химии высоких энергий и радиозологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Амиц Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир. 1968. 328 с.
2. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия. 1978. 376 с.
3. Фиалков Ю.Я. Не только в воде. Л.: Химия. 1976. 96 с.
4. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир. 1968. 630 с.
5. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: ИЛ, 1952. 630 с.
6. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса в гетерогенных системах. Киев: Наукова думка, 1988. 204 с.
7. Ермаков В.И. Исследование растворов электролитов методами электрической, магнитной релаксаций и радиоспектроскопии. Дисс. д.х.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1976. 486 + LXXIV с.

*Ermakov Viktor Ivanovich, Lishchenko Anton Sergeevich\*, Tanasjuk Dmitry Aleksandrovich*

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

\* e-mail: anton19209@yandex.ru

### INNER ELECTRIC FIELDS AND MOLECULAR MOBILITY IN WATER–DIOXANE, WATER–ACETONITRILE MANGANESE (II) CHLORIDE SOLUTIONS

#### Abstract

Proton spin relaxation times in water-dioxane and water-acetonitrile solutions with and without paramagnetic ions Mn(II) were determined and ESR spectra were obtained as a result of the work. ESR spectra were expanded into a sum of six SFS lines and a widened line; its parameters were determined. The data obtained show that water phase structure affects magnetic environment of protons and Mn(II) ions.

**Key words:** water–organic systems; spin relaxation time; electron spin resonance; ESR; electron paramagnetic resonance; EPR; superfine structure; SFS.

УДК 544.02

И. А. Шестаков, А. О. Мариянац, О. С. Горшкова, Ёе Ко Ко Хтун, А. Б. Сазонов\*

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: absazonov@mail.ru

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОВ

Распределение трития между водой и углеводами (глюкоза, фруктоза, рибоза и дезоксирибоза) в водных растворах при 293 К исследовано методом равновесного испарения. Динамика потерь активности демонстрирует присутствие в разбавленных растворах двух форм воды: свободной и связанной, причем распределение трития сдвинуто в сторону связанной воды. Константы изотопного равновесия между молекулами свободной воды и углеводов лежат в диапазоне от  $\sim 2$  до  $\sim 3$ , т.е. во всех случаях имеет место концентрирование трития в углеводах. Результаты квантостатистических расчетов констант равновесия при моделировании силового поля полуэмпирическими методами АМ1 и РМ3 согласуются с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** тритий, растворы углеводов, глюкоза, фруктоза, рибоза, дезоксирибоза, свободная вода, связанная вода, массовый коэффициент распределения, константа равновесия реакции изотопного обмена.

Свойство трития замещать водород в биологически важных молекулах в сочетании с малым пробегом испускаемых им  $\beta$ -частиц создает проблему при оценке локальных доз на уровне клеточных структур, так как в большинстве случаев константы изотопного равновесия трития между водой и органическими веществами, входящими в состав клетки, неизвестны или определены недостаточно точно. Так, например, в работе [1] измеренные коэффициенты разделения в системах, содержащих воду и различные моно- и полисахариды, лежат в интервале от 1,1 (крахмал) до 6,2 (агартин). Подобная разница полученных значений сомнительна с точки зрения строения молекул углеводов, в которых весь водород, способный к изотопному обмену, входит в состав близких по своему окружению гидроксильных групп. В связи с этим целью настоящей работы стало исследование равновесного распределения трития между водой и моносахаридами в растворах.

В эксперименте использовали D-(+)-глюкозу (99,8%, *Sigma-Aldrich*), D-фруктозу (98,8%), D-(-)-рибозу (98%, *Aldrich*) и 2-дезоксид-рибозу (99%, *Acros Organics*). 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 вials для жидкостной сцинтилляционной радиометрии, измеряли их массу и помещали в эксикатор с  $\text{CaCl}_2$ . С интервалом  $\sim 1$  сутки вials извлекали, измеряли потерю массы, 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.

Экспериментальные точки для растворов с начальными концентрациями  $x$  (указаны на рис. 1) более 10% укладываются на прямые с хорошими коэффициентами корреляции. Для растворов меньшей концентрации зависимости  $\delta A$  от  $\delta m$  имеют два прямолинейных участка, т.е. коэффициент разделения в исследуемой системе не является постоянной величиной. Объяснением этому служит то, что разбавленные водные растворы углеводов имеют в своем составе две формы воды: свободную и связанную, гидратную. Вторая содержит больше трития (на единицу массы), чем первая. Таким образом, на первой стадии сушки происходит испарение только свободной воды – до тех пор, пока вся оставшаяся вода не будет связана углеводом. Начиная с этого момента, испаряется оставшаяся связанная вода.

Исходя из этих предпосылок, можно найти массовые коэффициенты распределения при обмене трития между свободной и связанной водой ( $K_1$ ) и между свободной водой и углеводом ( $K_2$ ). Решение уравнений изотопного равновесия и материального баланса приводит к следующим зависимостям. При испарении свободной воды из раствора, содержащего обе формы,

$$\delta A = \frac{(1 + \sigma)\delta m}{\sigma + K_2 + (K_1 - 1)n\mu}, \quad (1)$$

где  $n$  – число молекул воды, связанных одной молекулой углевода,  $\sigma = (1 - x)/x$  – отношение масс воды и углевода в исходном растворе,  $\mu$  – отношение молекулярной массы воды к молекулярной массе углевода.

При дальнейшем испарении (связанной воды)

$$\delta A = \frac{K_1(1 + \sigma)\delta m - (K_1 - 1) \cdot (\sigma - n\mu)}{\sigma + K_2 + (K_1 - 1)n\mu}. \quad (2)$$

При испарении воды из раствора, содержащего только связанную форму,

$$\delta A = \frac{K_1(1 + \sigma)\delta m}{K_1 \cdot \sigma + K_2}. \quad (3)$$



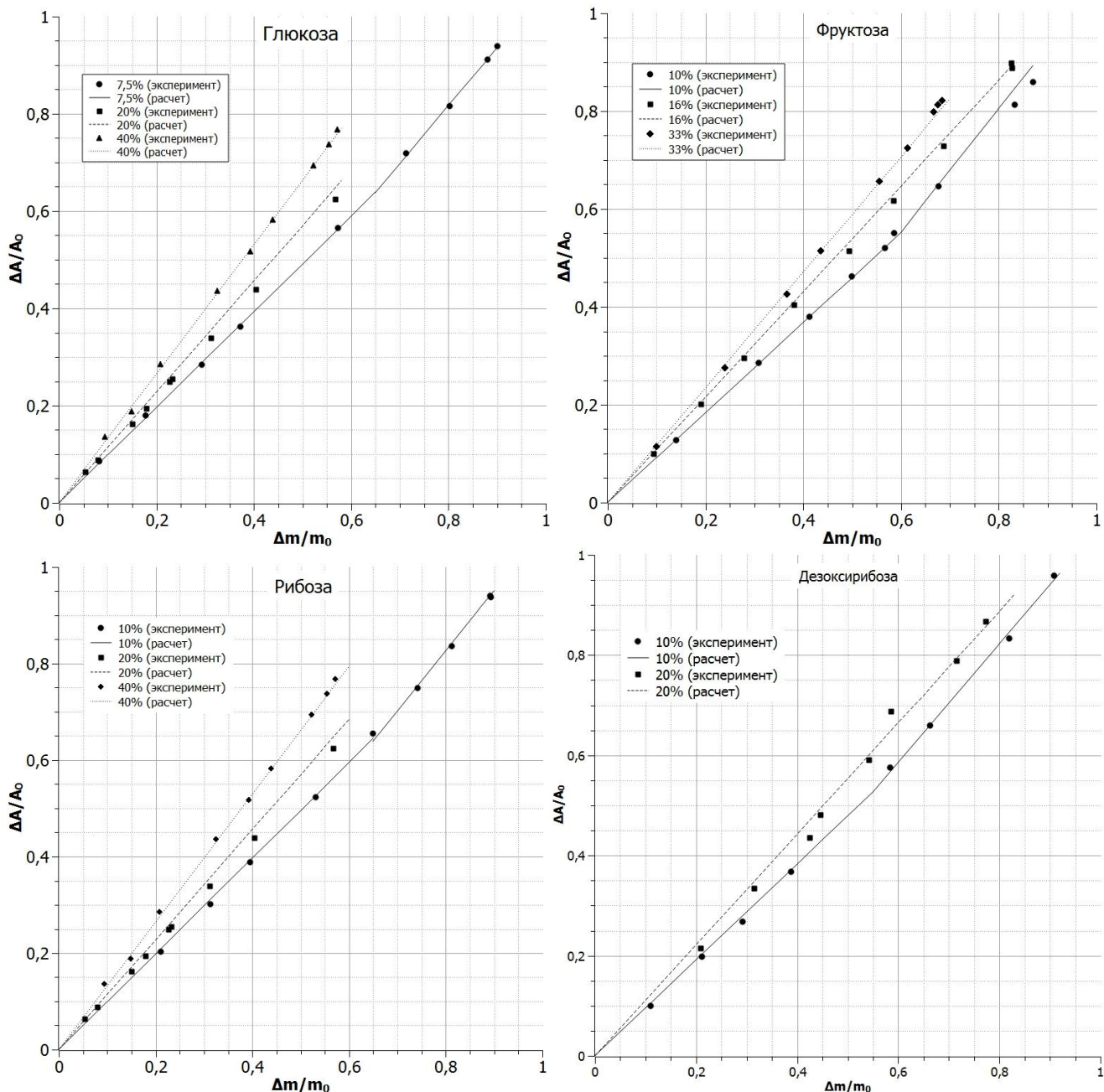


Рис. 1. Относительные потери активности трития как функция относительных потерь массы растворами углеводов

Таким образом, зависимости  $\delta A$  от  $\delta m$  при любых концентрациях исходного раствора определяются величинами  $n$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ . Для нахождения последних был использован метод минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных величин  $\delta A$  от экспериментальных. Результаты такого определения представлены в табл. 1. Соответствующие расчетные зависимости представлены на рис. 1 сплошными линиями.

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

Углевод	$n$	$K_1$	$K_2$	$K$ (эксп.)	$K$ (AM1)	$K$ (PM3)
Глюкоза ( $\alpha / \beta$ )	36	1,22	0,47	1,88	3,34 / 3,30	2,59 / 3,15
Фруктоза	30	1,37	0,75	3,00	3,20	3,09
Рибоза	19	1,26	0,49	2,04	3,35	3,21
Дезокси- рибоза	26	1,23	0,63	3,13	3,26	3,06

Число молекул воды, связываемых одной молекулой углевода ( $n$ ), велико (несколько десятков), что позволяет говорить о ее структуре. По мнению некоторых исследователей, такая вода имеет структуру льда [2]. Коэффициент распределения трития между свободной и связанной водой ( $K_1$ ) – величина одного порядка во всех случаях, что, по крайней мере, косвенно подтверждает гипотезу о структурировании.

Величины  $K_2$  показывают, как распределен тритий между свободной водой и углеводом, если его активность относить к единице массы. Переходя от масс к атомным долям и константе равновесия реакции изотопного обмена  $RON + HTO \leftrightarrow ROT + H_2O$  и учитывая, что молекула воды содержит два, а молекула углевода –  $N$  атомов водорода, способных к изотопному обмену ( $N = 3, 4$  или  $5$ ), имеем

$$K = 2K_2 / (N\mu). \quad (4)$$

Из приведенных в табл. 1 результатов следует, что для растворов всех исследованных углеводов имеет место концентрирование трития в органическом веществе с константой равновесия  $K \sim 2-3$ .

Возможность концентрирования трития в углеводах подтверждается теоретическими оценками, в основу которых положены методы квантовой химии и статистической термодинамики. Для этого с помощью программы HyperChem7 полуэмпирическими методами AM1 и PM3 были рассчитаны силовые поля молекул воды и углеводов в равновесной геометрии и определены частоты колебаний. Структуры  $\beta$ -пираноз, доминирующие в растворе при комнатной температуре, были взяты для всех углеводов (в случае глюкозы расчет был проведен и для  $\alpha$ -пиранозы). Расчеты частот проводили также для молекул НТО и углеводов, в которых тритий связан с атомом кислорода. Для расчета колебательных сумм по состояниям использовали приближение 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.

Рассчитанные величины констант равновесия (усредненные по всем обменным позициям) представлены в табл. 1. Видно, что оба квантовохимических метода дают близкие значения  $K$ , которые, в свою очередь, разумно согласуются с экспериментальными. Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают, что тритий склонен концентрироваться в молекулах углеводов. Однако, как и ожидалось, значения констант равновесия изотопного обмена лежат в более узком интервале, чем это следует из работы [1].

**Шестаков Илья Андреевич**, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиозологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Мариянац Александра Олеговна**, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Горшкова Ольга Сергеевна**, студентка 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Йе Ко Ко Хтун**, студент магистратуры Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Сазонов Алексей Борисович**, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиозологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Wierczinski B., Mullen 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. 19-23.
2. Соловей А.Б. Компьютерное моделирование структуры связанной воды: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – М., 2006. – 22 с.

*Shestakov Ilya Andreevich, Mariyanac Alexandra Olegovna, Gorshkova Olga Sergeevna, Ye Ko Ko Htun, Sazonov Alexey Borisovich\**

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

\* e-mail: absazonov@mail.ru

## THERMODYNAMIC ISOTOPE EFFECTS OF TRITIUM IN CARBOHYDRATE MOLECULES

### Abstract

Distribution of tritium between water and carbohydrates (glucose, fructose, ribose, and deoxyribose) in their aqueous solutions at 293 K has been studied with equilibrium evaporation technique. Dynamics of activity loss shows water in dilute solutions being in two different forms, free and bound water. Distribution of tritium moved towards bound water. Constants of isotope equilibrium between free water and carbohydrate molecules are within a range from  $\sim 2$  to  $\sim 3$ , i.e. in all cases carbohydrates are enriched with tritium. Results of quantum statistics calculations using molecule force fields obtained within semiempirical methods AM1 and PM3 are in agreement with experimental data.

**Key words:** tritium, carbohydrate solutions, glucose, fructose, ribose, deoxyribose, free water, bound water, mass distribution ratio, isotope equilibrium constant.

УДК 544.54

Е. В. Щербатова<sup>1</sup>\*, К.С. Скрипкин<sup>2</sup>, Д. В. Чекмарь<sup>3</sup>, А. А. Ревина<sup>3</sup>, Э.П. Магомедбеков<sup>1</sup><sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: evgenya\_1093@mail.ru

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Fe/Ni**

Было изучено формирование в обратно мицеллярных растворах (ОМР) и оптические свойства металлических наночастиц (НЧ) Fe, НЧ Ni и биметаллических НЧ Fe/Ni, полученных на основе химического восстановления ионов металлов в присутствии кислорода и флавоноида кверцетина. Основная идея этого метода заключается в том, что за счет соответствующего контроля и управления параметрами синтеза можно получать наноразмерные частицы с новыми физико-химическими свойствами и с аномальной электрокаталитической и магнитной активностью.

**Ключевые слова:** наночастицы; обратно мицеллярные растворы; бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия; кверцетин; сольватированный электрон.

Химический синтез металлических наночастиц

Восстановление ионов металлов и формирование НЧ происходит в *аэрированных* растворах  $Me^{n+}/H_2O/0.15M$  АОТ в изооктане в присутствии природного соединения флавоноида кверцетина (Qr) [1]. Восстановитель Qr растворяли в 0,15 М растворе АОТ/изооктан при концентрации 150 мкМ [2]. Для получения НЧ Fe в раствор Qr/ $H_2O$ /АОТ в изооктане вводили водный раствор 0,6 М соли Мора  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  в соответствии с выбранным значением коэффициента сольubilизации, равном мольному отношению воды к АОТ:  $\omega=5.0$ . Синтез НЧ Ni проводился аналогично синтезу НЧ Fe. Но

при получении НЧ Ni использовали водный раствор 0,6 М соли  $(Ni(NO_3)_2$ . Растворы выдерживали при  $T_{комн.}$  в течение 6 дней.

Химический синтез биметаллических наночастиц металлов

Синтез биметаллических НЧ Fe/Ni осуществлялся в *аэробных условиях* путем смешения водных растворов двух солей в 150 мкМ растворе Qr в АОТ/изооктане. Были рассчитаны объемы, необходимые для получения растворов с  $\omega=5.0$  при соотношении  $[Fe]/[Ni]$ : 1:1, 1:2 и 2:1.

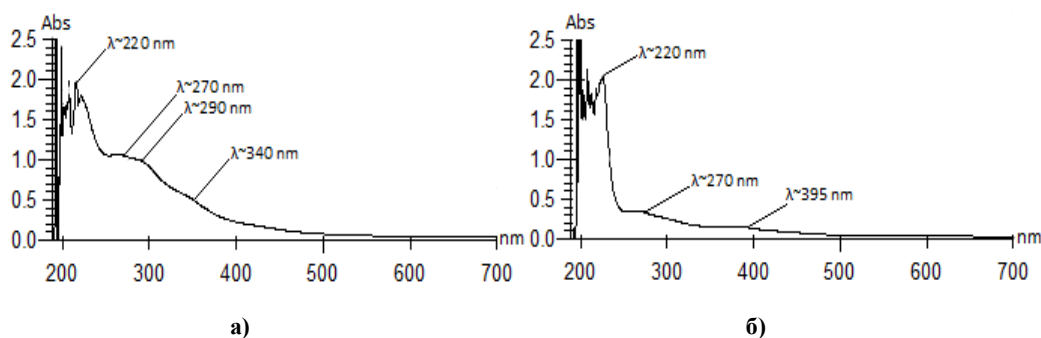
Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рис. 1. Спектры оптического поглощения ОМР металлических НЧ, полученных методом химического восстановления при  $\omega=5.0$ . НЧ Fe – а), НЧ Ni – б)

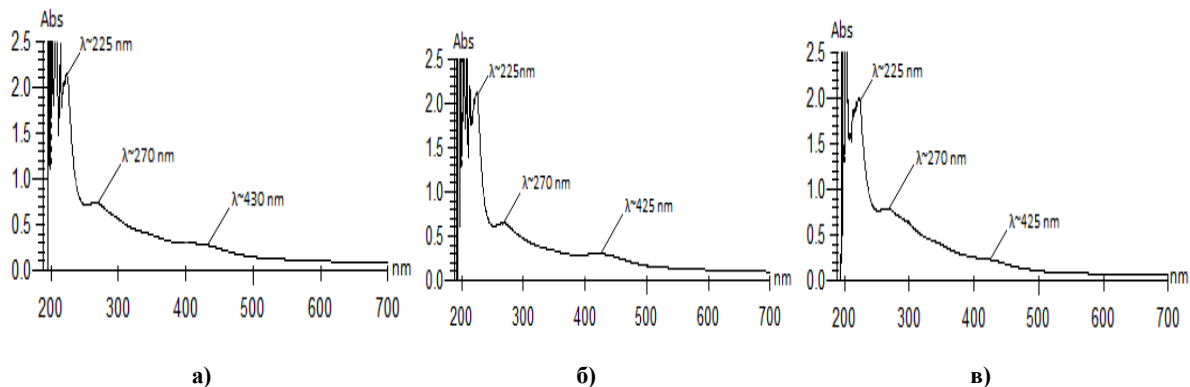


Рис. 2. Спектры оптического поглощения ОМР биметаллических НЧ, полученных методом химического восстановления при  $\omega=5.0$ . НЧ Fe/Ni (1:1) – а), НЧ Fe/Ni (1:2) – б), НЧ Fe/Ni (2:1) – в)

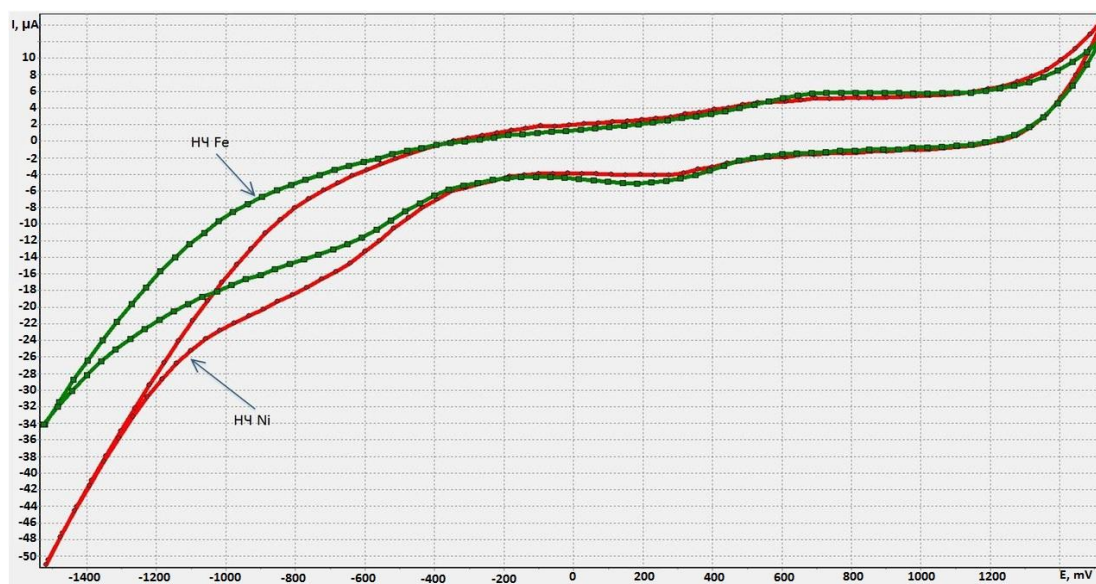
На рис.1. а представлен характерный спектр для наночастиц Fe с тремя полосами оптического поглощения  $\lambda_1 \sim 220$  нм,  $\lambda_2 \sim 270$  нм,  $\lambda_2^* \sim 290$  нм,  $\lambda_3 \sim 340$  нм. Спектр наночастиц Ni (рис.1. б) содержит более узкую полосу поглощения при  $\lambda_1 \sim 220$  нм, мало интенсивную полосу с  $\lambda_2 \sim 270$  нм и слабо выраженную полосу с  $\lambda_3 \sim 395$  нм.

**Таблица 1. Изменение интенсивности ОП ОМР биметаллических НЧ при максимумах длин волн в зависимости от соотношения Fe/Ni**

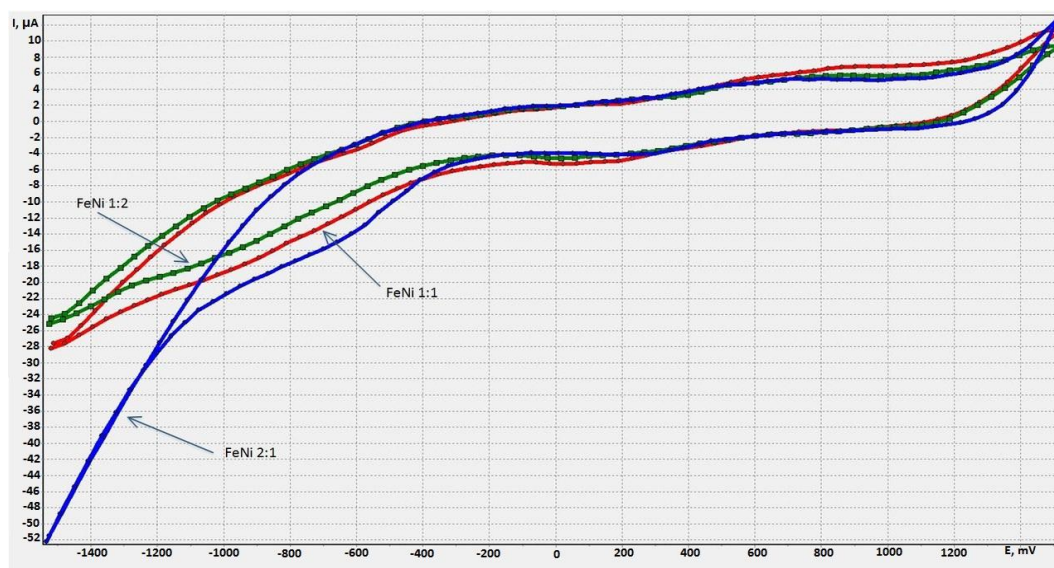
Биметалл	$\lambda_{\max}=225$ нм	$\lambda_{\max}=270$ нм	$\lambda_{\max}=425$ нм
Fe/Ni (1:1)	2,13	0,72	0,25
Fe/Ni (1:2)	2,10	0,62	0,32
Fe/Ni (2:1)	1,99	0,79	0,27

Сравнение интенсивности полос поглощения спектров на рис.2 (а, б, в) и данные таблицы 1, показывают, что для всех биметаллических частиц проявляется полоса оптического поглощения при  $\lambda_{\max}=425$  нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением содержания Ni в обратно мицеллярной системе (ОМС) [3]. А интенсивность полосы при  $\lambda_{\max}=270$  нм у биметаллических наночастиц возрастает с увеличением содержания Fe в ОМС, что наблюдается при соотношении Fe/Ni=2:1.

Однако, более полная информация о различии свойств металлических и биметаллических НЧ дает сравнение вольтамперных характеристик (ВАХ), которые представлены на рис. 3 и рис.4.



**Рис. 3. ВАХ металлических НЧ, измеренных на одноразовых планарных электродах в водном 0.5 М растворе  $H_2SO_4$  при использовании потенциостата IPC-Pro MF**



**Рис. 4. ВАХ биметаллических НЧ, измеренных на одноразовых планарных электродах в водном 0.5 М растворе  $H_2SO_4$  при использовании потенциостата IPC-Pro MF**



Для измерения ВАХ металлических и биметаллических НЧ необходимо провести подготовку гибкого одноразового планарного электрода для нанесения исследуемого материала. А именно, покрыть электрод проводящим лаком «Цанолак». Измерение электрокаталитической активности осуществлялось при помощи электрохимической стеклянной ячейки (рис. 5) заполненной 0,5 М раствором  $H_2SO_4$ , одноразового планарного электрода (выполнен в МГУ), вспомогательного (платинированного) электрода и электрода сравнения (хлор-серебряный).

Анализ представленных зависимостей вольтамперных характеристик показывает, что каталитическая активность процессов, протекающих на «планарных» электродах, модифицированных наночастицами металлов в области потенциалов -

800 mV выше у НЧ Ni, а процессов в области потенциалов +200 mV выше у электродов с НЧ Fe [4].



Рис. 5. Электрохимическая ячейка

На рис.3. б) представлены данные В/А характеристики биметаллических НЧ Fe/Ni, сравнение которых показывает аномальное увеличение каталитической активности именно биметаллических НЧ Fe/Ni при соотношении 2:1.

**Щербатова Евгения Владимировна**, студентка 5 курса факультета Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Скрипкин Кирилл Сергеевич**, студент магистратуры инженерного факультета кафедры кибернетики и мехатроники РУДН, Россия, Москва.

**Чекмарь Дмитрий Викторович**, аспирант ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина, Россия, Москва.

**Ревина Александра Анатольевна**, д.х.н., в.н.с. лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина, Россия, Москва.

**Магомедбеков Эльдар Парпачевич**, к.х.н., директор Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

#### Литература

1. Ревина А.А. Патент РФ №2312741. Бюл. №35. 20.12.2007.
2. Ревина А.А. Адсорбция и окислительные процессы в современных технологиях // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. №1. С.58-63.
3. Щербатова Е.В., Чекмарь Д.В., Ревина А.А. Оптические и адсорбционные свойства наночастиц железа, полученных в обратных мицеллах методом химического и радиационно-химического восстановления ионов // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXIX. 2015. № 6. С. 30-32.
4. Ревина А.А., Лебедева М.В., Швецов А.А., Раков Э.Г. Электрокаталитические свойства углеродных материалов с наночастицами железа, полученными на основе реакции химического и радиационно-химического восстановления. // Нанотехнологии, наука и производство. 2013. №1 (22), С.62-69.

*Shcherbatova Evgeniya Vladimirovna\**, *Chekmar Dmitry Victorovich*, *Revina Alexandra Anatolievna*, *Magomedbekov Eldar Parpachevich*.

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

\* e-mail: evgenya\_1093@mail.ru

#### SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF METAL NANOPARTICLES OF IRON, NICKEL AND BIMETALLIC NANOPARTICLES Fe/Ni

##### Abstract

The formation and optical properties of Fe NP, Ni NP and bimetallic Fe/Ni NP obtained by chemical reduction of metal ions in reverse micellar solutions in the presence of oxygen and flavonoid quercetin have been studied. The basic idea of this method is that by appropriate monitoring and control synthesis parameters can be obtained nano-sized particles with new physico-chemical properties and anomalous magnetic and electrocatalytic activity.

**Keywords:** nanoparticles; reversed micellar solutions; bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium; quercetin; solvated electron.

УДК 66.096.3

Э. П. Магомедбеков<sup>1</sup>, Д. Ю. Белкин<sup>2</sup>, И. Л. Растунова<sup>1\*</sup>, И. Л. Селиваненко<sup>1</sup>

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

<sup>2</sup> ФГУП «Производственное объединение «Маяк», Озерск, Россия

456780, г. Озерск Челябинской области, пр. Ленина, д. 31

\* e-mail: rastunov@rctu.ru

## ДЕПРОТИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛОВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА ФГУП «ПО «МАЯК» МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ ПОД ВАКУУМОМ

Представлены результаты исследований и перспективы использования регулярных и нерегулярных контактных устройств для повышения эффективности процесса депротизации тяжелой воды на ФГУП «ПО Маяк».

**Ключевые слова:** ректификация воды, регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка, депротизация.

Тяжелая вода, характеризуясь высокой теплоемкостью и являясь апротонным растворителем, обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов. По замедляющей способности в отношении нейтронов  $D_2O$  в 3–4 раза эффективнее графита, чем обусловлено использование тяжелой воды в ядерной энергетике в качестве замедлителя нейтронов и теплоносителя в энергетических и исследовательских ядерных реакторах [1]. Как известно, для обеспечения работы реактора в установленном диапазоне мощности концентрация дейтерия должна быть не менее 99%, а нормальное рабочее значение изотопной чистоты замедлителя составляет 99,8 ат.%.

В настоящее время в России существует единственный промышленный тяжеловодный реактор ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк» [2].

Поддержание необходимого уровня концентрации дейтерия в тяжеловодном теплоносителе ЛФ-2 обеспечивается работой установки РУ, представляющей собой каскад колонн

ректификации воды под вакуумом. До 2012 года в составе каскада РУ работали 4 ректификационные колонны с тарельчатыми контактными устройствами (колонны 2–5 на рис. 1), первая из которых включала в себя концентрирующую и исчерпывающую части, а остальные работали в режиме исчерпывания по дейтерию. При этом отбор отвала с концентрацией дейтерия 4–5 ат.% осуществлялся из верха колонны 5, что приводило к накоплению слабых тяжеловодных сливов [3]. Под руководством РХТУ им. Д.И. Менделеева была проведена модернизация каскада путем включения в него колонны 6-1 с нерегулярной спирально-призматической насадкой с размером элемента  $3 \times 3 \times 0,2$  мм. Проведенная модернизация позволила увеличить КПД исчерпывающей части каскада с 59 % до 70,5 % и снизить концентрацию дейтерия в отвале до 0,1 ат.%, что сняло проблемы накопления слабых тяжеловодных сливов на установке РУ ФГУП «ПО «Маяк».

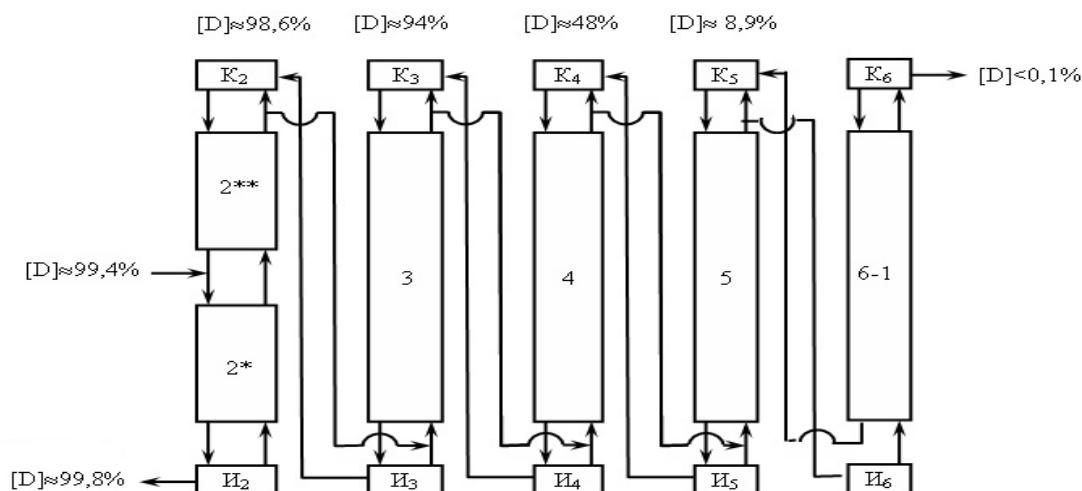


Рис.1. Принципиальная схема каскада РУ после модернизации:

2\* – нижняя (концентрирующая дейтерий) часть колонны №2; 2\*\* – верхняя (исчерпывающая по дейтерию) часть колонны №2; 3, 4, 5, 6-1 – концентрирующие по противу (исчерпывающие по дейтерию) колонны; И<sub>2</sub>–И<sub>6</sub> – нижние узлы обращения потока (испарители); К<sub>2</sub>–К<sub>6</sub> – верхние узлы обращения потока (дефлегматоры)

Следующим этапом повышения эффективности каскада РУ может быть замена тарельчатых контактных устройств на новые высокоэффективные контактные устройства, разрабатываемые в РХТУ им. Д.И. Менделеева – регулярную рулонную ленточно-винтовую насадку (РЛВН) [4], которая обладает значительно более высокой пропускной способностью по сравнению с нерегулярной и при этом имеет большую эффективность разделения по сравнению с колпачковыми тарелками.

Для испытаний РЛВН в РХТУ создан лабораторный стенд с чиллером, позволяющий достигать высоких значений потоков, а также изменять диаметр от 50 до 150 мм и от 150 до 300 мм, а также высоту колонны от 1 до 3 м (см. рис. 2). Эксперименты проводятся с использованием воды природного изотопного состава, а изотопный анализ проводится на приборе LGR-500 производства Los-Gatos Research Inc. (США), обеспечивающем измерение концентрации дейтерия от 1 до 4000 ppm.

Для испытаний использовали специально изготовленные образцы регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки высотой 100 см, внешний вид одного из которых представлен на рис. 2.. Образцы изготавливались из нержавеющей тканевой сетки с размером ячейки 0,2 мм, для изготовления которой использовали проволоку из стали марки 12Х18Н10Т толщиной 0,12 мм. Характеристики РЛВН: ширина полосы сетки – 40 мм, высота гофра – 5 мм, угол наклона гофра – 45°, намотка с зазором между витками – 3 мм, удельный

вес насадки – 570 кг/м<sup>3</sup>, свободный объем – 0,92875, удельная поверхность - 1055 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. При изготовлении блока намотка гофрированной сетки проводилась до диаметра на 5-10 м меньше, чем диаметр колонны, а для плотной установки блока по его высоте через каждые 20 см были размещены «юбочки» из нержавеющей сетки. Перед началом испытаний насадка была протравлена в «царской водке».

Испытания РЛВН проводили в РХТУ им. Д.И. Менделеева на колоннах диаметром от 60 мм до 250 мм с высотой насадочной части 1 м при давлении 0,02 МПа. Для всех исследованных образцов была получена предельная пропускная способность – (7000±20) кг/м<sup>2</sup>·ч, а при удельной нагрузке (5000±20) кг/м<sup>2</sup>·ч значение высоты эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС) при увеличении диаметра колонны от 60 мм до 250 мм изменилось от (15±1) до (20±1) см. При этом следует отметить, что увеличение диаметра более, чем в 4 раза привело к росту ВЭТС всего в 1,3 раза.

Исследование слияния плотности упаковки насадки проводили в колонне диаметром 250 мм с использованием блока РЛВН без «юбочки» с диаметром намотки гофрированной ленты, точно соответствующим диаметру царги. Сопоставление результатов эксперимента показали, что при плотной упаковке было получено значение ВЭТС, равное (27±1) см, что в сопоставимых условиях примерно в 1,3 раза выше, чем для блоков с «юбочкой».

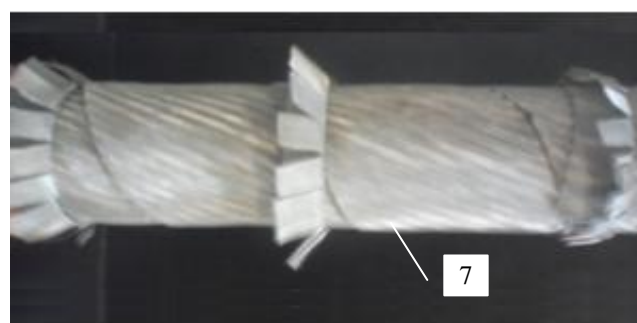


Рис. 2. Лабораторный стенд в РХТУ им Д.И. Менделеева:

1 – колонна диаметром 250 мм, высотой 3 м; 2 – испаритель; 3 – конденсатор; 4 – вакуумная система; 5 – чиллер; 6 – автоматизированный блок управления; 7 – фрагмент блока РЛВН; 8 – распределитель орошения

По нашему мнению, это можно объяснить пристеночным эффектом, который уменьшается при использовании насадки в «юбочками» которые играют роль своеобразных перераспределителей орошения, направляя поток жидкой воды от стенок колонны к слою насадки.

Достоверность полученных результатов обуславливается тем, что в данных экспериментах массообменные характеристики процесса определялись по результатам изотопного анализа не только в системе  $H_2O - D_2O$ , но и в системе  $H_2^{16}O - H_2^{18}O$ , при этом различия в значениях ВЭТС для этих двух систем не превышали 3 – 5 %.

Следует также отметить, что полученные в результате лабораторных испытаний значения ВЭТС для РЛВН в сопоставимых условиях были примерно в 2,5 – 3 раза ниже, чем для тарельчатых контактных устройств.

Таким образом, по предварительной оценке с использованием данных лабораторных испытаний,

замена колпачковых тарелок в колонне 4 на рулонно-винтовую насадку позволит исключить из каскада колонны 5 и 6-1 с получением отвала вверху колонны 4 с концентрацией дейтерия не более 0,1 ат.%. После проведения испытаний на реальных тяжелообводных растворах лучшие образцы РЛВН будут рекомендованы для модернизации существующего каскада депротизации тяжелообводного теплоносителя и создания установки для получения кондиционной тяжелой воды на ФГУП «ПО «Маяк».

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0001 от 01.12.2014 г. «Разработка и создание эффективных аппаратов-разделителей для получения кондиционной (с концентрацией 99,8%) тяжелой воды на ФГУП «ПО «Маяк» (идентификатор проекта RFMEF158014X0001).*

**Магомедбеков Эльдар Парпачевич**, к.х.н., доцент., заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Белкин Дмитрий Юрьевич**, главный инженер ФГУП «Производственное объединение «Маяк», Россия, Озерск.

**Растунова Ирина Леонидовна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Селиваненко Игорь Львович**, к.т.н., ведущий научный сотрудник кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

## Литература

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Райтман А.А., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
2. Новоселов В.Н., Носач Ю.Ф., Ентяков Б.Н. Атомное сердце России. Челябинск: Автограф. 2014. 528 с.
3. Магомедбеков Э.П., Баранов С.В., Белкин Д.Ю., Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Тяжелая вода – свойства, получение, и применение в ядерной отрасли // Сб. докл. V Междунар. конф. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» IHISM'14. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2015. С. 57 – 76.
4. Регулярная ленточно-винтовая насадка: Пат. № 139117 Рос. Федерация. № 2012149534/05; заявл. 21.11.2012; опубл. 10.04.2014. Бюл. № 10.

*Magomedbekov Eldar Parpachevich<sup>1</sup>, Belkin Dmitry Yur'evich<sup>2</sup>, Rastunova Irina Leonidovna<sup>\*1</sup>, Selivanenko Igor Lvovich*

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup> Production Association “Mayak”, Ozersk, Russia.

\* e-mail: kolts@muctr.ru

## HEAVY WATER COOLANT DEPROTIATION AT THE PA “MAYAK” BY THE WATER VACUUM DISTILLATION METHOD

### Abstract

The results of the research and prospects of using the regular and unregular contact devices to improve the efficiency of the heavy water deprotection process at PA “Mayak” are presented.

**Key words:** water rectification; regular roll belt-screw packing; deprotection.



УДК 66.012.37

И. Л. Селиваненко, Г. Н. Разумовский\*, С. С. Тюрин

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: rgn91@yandex.ru

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФРЕОНОВОГО ТЕПЛОВОГО НАСОСА ДЛЯ РЕКУПЕРАЦИИ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ ПОД ВАКУУМОМ

Представлены результаты использования фреонového теплового насоса в установке ректификации воды под вакуумом. Полученные результаты показали, что использование теплового насоса в рабочем режиме 1 позволяет уменьшить общее потребление электроэнергии в 2,88 раза, а в рабочем режиме 2 в 3,13 раза, соответственно.

**Ключевые слова:** ректификация воды, насадочная колонна, тепловой насос, рекуперативная схема, коэффициент преобразования

Ректификация воды является основным и наиболее простым способом для получения воды, обедненной по тяжелым изотопам водорода и кислорода, тяжелоокислородной воды  $H_2^{18}O$ , а также является основным способом очистки воды от трития на предприятиях ядерно-топливного цикла. Достоинствами данного метода являются доступность сырьевых ресурсов, простота оборудования, отсутствие коррозионных проблем, отсутствие токсичности, горючести и взрывоопасности. Основные недостатки метода заключаются в высокой энергоемкости процесса и низком коэффициенте разделения, что требует переработки больших потоков воды и значительно влияет на стоимость продуктов [1].

В целях оптимизации процесса, ректификацию воды проводят при давлении ниже атмосферного, что позволяет понизить температуру процесса и увеличить коэффициент разделения. При этом энергетические затраты на осуществление процесса не уменьшаются, а даже немного увеличиваются, поскольку удельная теплота испарения воды незначительно зависит от изменения давления. Оптимальное давление ректификации воды для колонн с нерегулярной насадкой составляет 0,24–0,25 атм [2]. Например, при давлении 0,25 атм, удельная теплота испарения воды составляет 2346,1 кДж/кг [3, стр. 7]. Это означает, что для создания потока водяного пара по колонне 100 кг/ч, в куб колонны, без учета тепловых потерь, теоретически требуется подвести тепловой поток 66 кВт. Соответственно, в конденсаторе колонны требуется отвести такое же количество тепла, выделяющегося при конденсации пара. Обычно это делается при помощи оборотной воды, охлаждаемой в чиллерной установке, или в градирне. В обоих случаях тепло конденсации пара сбрасывается в атмосферу. Затраты электроэнергии в чиллерной установке обычно составляют 30 % от отводимых тепловых потоков. Таким образом, суммарные затраты электроэнергии на испарение-конденсацию при потоке воды в ректификационной колонне 100 кг/час составляют 86 кВт\*час. С учетом тепловых потерь 5–10 %, эта цифра соответственно увеличивается.

На сегодняшний день в целях снижения расхода электроэнергии при ректификации воды актуальной задачей является разработка и применение схем рекуперации тепла с использованием теплового насоса. Теоретическое описание таких схем можно встретить в литературе, но на практике их принцип реализован только в выпарных установках [2].

Нами была разработана установка ректификации воды под вакуумом с использованием теплового насоса на основе распространенного в настоящий момент фреона R134a. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Принцип действия установки следующий. Ректификационная колонна (1) высотой 3 м и диаметром 300 мм заполнена нерегулярной спирально-призматической насадкой 3\*3\*0,2 мм. Водяной пар, выходящий из колонны, конденсируется в теплообменнике (5) и отдает тепло воде промежуточного контура охлаждения. В теплообменнике-испарителе (12) это тепло расходуется на испарение жидкого фреона, поступающего из дросселя (11). Испаренный фреон, несущий в себе тепло фазового перехода жидкость-пар, сжимается компрессором (8), в результате чего происходит повышение температуры фреона. Предохладитель (9) служит для снятия лишнего тепла для поддержания теплового энергетического баланса между кубом (2) и конденсатором колонны (5). Фреон, охлажденный в предохладителе (9), конденсируется в теплообменнике-конденсаторе (10), отдавая тепло воде промежуточного контура обогрева, циркулирующей по змеевикам куба (2). За счет этого тепла и происходит дальнейшее испарение воды в кубе (2). Сконденсированный фреон из теплообменника-конденсатора (10) затем проходит через дроссель (11), за счет чего фреон расширяется до исходного давления и охлаждается. Для того, чтобы такой тепловой цикл заработал, необходимо, чтобы в конденсаторе колонны (5) появился пар. Поэтому запуск колонны осуществляется при помощи ТЭНов (4) и сторонней охлаждающей воды. После прогрева колонны ТЭНы (4) отключают и колонна переходит в режим работы с замкнутым тепловым циклом.

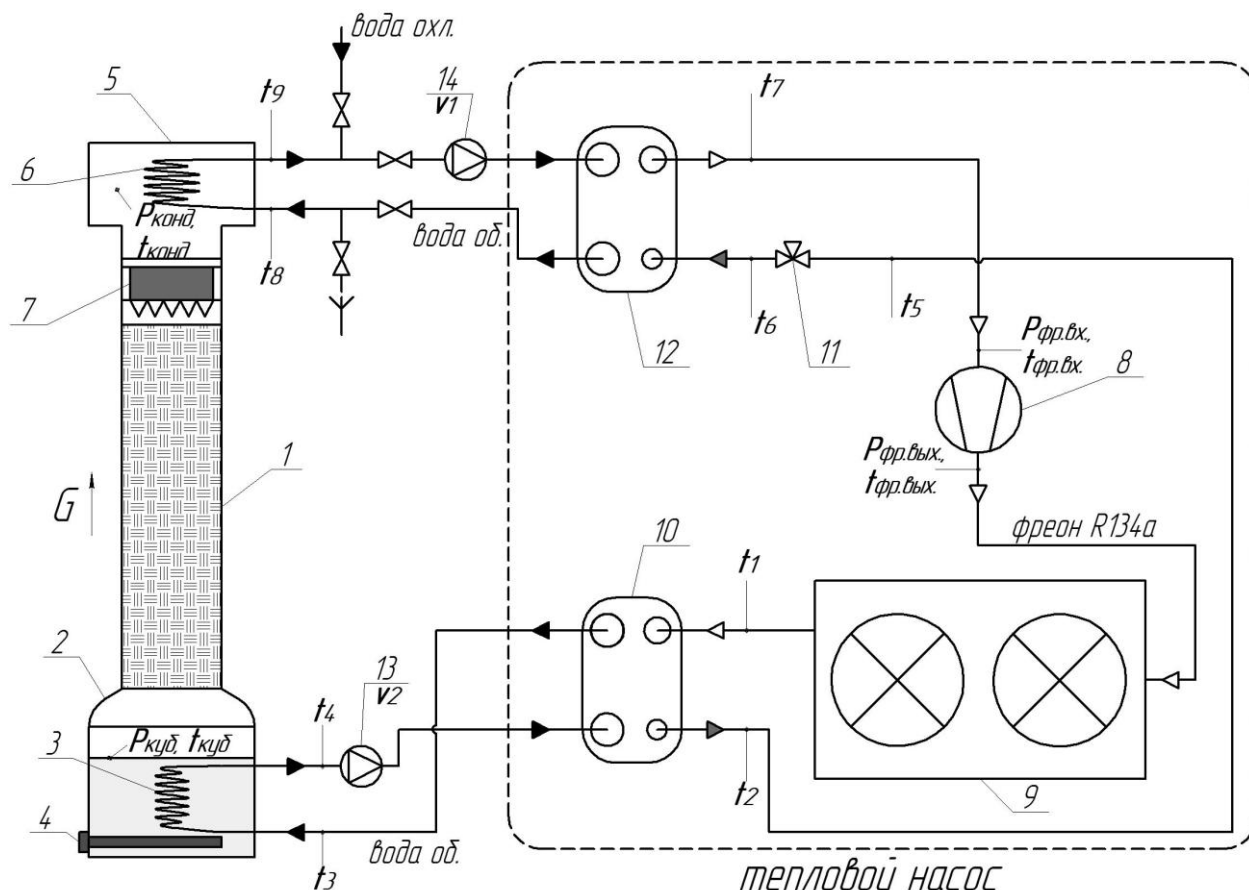


Рис. 1. Схема экспериментальной ректификационной установки с тепловым насосом на основе фреона R134a с приведенными параметрами для двух режимов работы:

1. Колонна; 2. Куб; 3. Змеевики куба; 4. ТЭНы; 5. Конденсатор; 6. Змеевики конденсатора; 7. Распределитель орошения;
8. Компрессор; 9. Предохладитель; 10. Конденсатор фреона; 11. Дроссель; 12. Испаритель фреона; 13. Насос контура обогрева куба; 14. Насос контура охлаждения конденсатора

Таблица 1. Сравнение рабочих параметров процесса при установившихся режимах работы

Параметр	Режим 1	Режим 2	Параметр	Режим 1	Режим 2
Рфр.вх., бар	5,8	6,1	$t_7$ , °C	24,5	30,5
$t_{фр.вх.}$ , °C	26,0	27,3	$t_8$ , °C	25,0	27,4
Рфр.вых., бар	28,0	28,9	$t_9$ , °C	33,0	35,4
$t_{фр.вых.}$ , °C	110,0	111,4	Ркуб., атм	0,24	0,32
$t_1$ , °C	80,0	82,0	$t_{куб.}$ , °C	64,0	70,6
$t_2$ , °C	79,0	82,0	Рконд., атм	0,10	0,13
$t_3$ , °C	75,0	78,5	$t_{конд.}$ , °C	46,0	50,7
$t_4$ , °C	69,0	71,3	G, кг/ч	80	87
$t_5$ , °C	78,5	79,9	$v_1$ , м <sup>3</sup> /ч	6,0	6,2
$t_6$ , °C	20,0	22,7	$v_2$ , м <sup>3</sup> /ч	7,6	6,9

В таблице 1 представлены для сравнения полученные рабочие параметры установки для двух установившихся режимов работы. Ключевым параметром в обоих режимах является температура конденсации фреона  $t_1$ , поскольку от данного параметра существенно зависит теплообмен между водой в контуре для обогрева куба колонны (2) и конденсирующимся фреоном в теплообменнике-конденсаторе (10). Это, в свою очередь, влияет на поток по колонне водяного пара  $G$  и, соответственно, на производительность колонны. Во

избежание конденсации фреона до входа в теплообменник-конденсатор (10), в режиме 1 и 2 использовались минимально допустимые значения параметра  $t_1$  при давлениях сжатого парообразного фреона Рфр.вых. на выходе из компрессора.

В режиме 2 температура  $t_1$  фреона, поступающего в конденсатор (10), была на 2 °C выше, чем в режиме 1. Это позволило увеличить температуру воды в греющем контуре куба и, таким образом, повысить разность температур между контуром нагрева и кипящей водой, что привело,

соответственно, к росту потока по колонне с 80 до 87 кг/час. Температура воды в контуре охлаждения также поднялась примерно на 2 °С.

Дальнейшее повышение температуры  $t_1$  возможно путем снижения количества тепла, сбрасываемого в предохладителе за счет снижения скорости вращения вентиляторов радиатора предохладителя. Однако, это приведет к повышению давления Р<sub>фр.вых.</sub>, что может негативно сказаться на ресурсе работы фреонового компрессора.

Для двух режимов работы установки при потребляемой мощности компрессора, равной 25 кВт, были получены следующие результаты. Для обеспечения потока водяного пара по колонне 80 кг/час с учетом 5 % тепловых потерь при режиме 1 в кубе выделяется тепловая мощность 56 кВт, а при режиме 2 для обеспечения потока по колонне 87 кг/ч с учетом 5% тепловых потерь в кубе выделяется мощность 61 кВт. Для конденсации потока пара 80 кг/час и потока 87 кг/ч стандартная чиллерная установка потребляла бы 16 кВт и 17,5 кВт, соответственно. Таким образом, при использовании теплового насоса для режима 1 было получено снижение потребляемой мощности в 2,24 раза, а с учетом затрат на конденсацию - в 2,88 раза. Для режима 2 было получено снижение потребляемой мощности в 2,44 раза, а с учетом затрат на конденсацию - в 3,13 раза.

Дальнейшее увеличение эффективности работы теплового насоса в процессе ректификации воды под вакуумом возможно при отказе от промежуточного водяного контура нагрева в кубе колонны. При этом фреон, выходящий из компрессора, может быть направлен на конденсацию непосредственно в змеевиках куба. Отказ от промежуточного контура нагрева позволит уменьшить требуемую температуру конденсации фреона на 5-6 °С, что приведет к снижению давления фреона и увеличению ресурса работы компрессора, Либо, при сохранении давления фреона, это позволит увеличить разность температур между греющим фреоном и кипящей водой и, таким образом, повысит поток по колонне.

Для повышения эффективности использования энергии также представляет интерес полезное использование тепла, сбрасываемое в предохладителе. Используя предохладитель с водяным охлаждением, можно получать горячую воду для обогрева куба дополнительной ректификационной колонны. В этом случае целесообразно в качестве конденсатора дополнительной колонны использовать радиатор, охлаждаемый воздухом.

*Селиваненко Игорь Львович, к.т.н., ведущий научный сотрудник кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Разумовский Григорий Николаевич, аспирант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Тюрин Семён Сергеевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

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., Катальников С.Г., Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике: учебное пособие для вузов / - М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
3. Бобылев В.Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справочное пособие /РХТУ им. Д. И. Менделеева. - М., 2003. 24 с.
4. Морозюк Т.В. Теория холодильных машин и тепловых насосов. - Одесса: Студия "Негоциат", 2006. 712 с.

*Selivanenko Igor Lvovich, Razumovskii Grigorii Nikolaevich\*, Tyurin Semen Sergeevich*

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

\* e-mail: rgn91@yandex.ru

## USE OF FREON HEAT PUMP TO ENERGY RECOVERY IN VACUUM WATER DISTILLATION

### Abstract

The results of application of freon heat pump unit for vacuum distillation column are presented. The obtained results showed, that use of heat pump allows to reduce total energy consumption by 2,88 times in operation mode 1 and by 3,13 times in operation mode 2, respectively.

**Key words:** water distillation, packed column, heat pump unit, heat recovery cycle, coefficient of performance.

УДК 66.012.77

Тхет Мьйо Аунг\*, П. С. Мосеев

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: thetmyo@mail.ru

## РЕКТИФИКАЦИЯ ВОДЫ В ЗАТОПЛЕННОМ СЛОЕ НЕРЕГУЛЯРНЫХ И РЕГУЛЯРНЫХ НАСАДОК

Представлены результаты гидродинамических и массообменных испытаний колонны ректификации воды, работающей в режиме с затопленным слоем насадки. Показано, что зависимость высоты теоретической ступени разделения от нагрузки для режима с затопленным слоем и для пленочного режима имеют противоположную направленность. Минимальное значение ВЭТС для затопленного слоя достигается при максимальном потоке по колонне. Пропускная способность нерегулярных и регулярных насадок в затопленном слое на 30-50 % выше, чем в пленочном режиме.

**Ключевые слова:** ректификация, насадочная колонна, затопленный слой, пленочный режим, ВЭТС, пропускная способность, нерегулярная насадка

Метод ректификации воды нашел широкое применение для разделения изотопов водорода и кислорода. Этим методом производится практически все количество изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$ . Также ректификация воды применяется при конечном концентрировании в производстве тяжелой воды из природного сырья, выделении протия и трития из тяжелой воды тяжеловодных реакторов и при очистке от трития воды на предприятиях ядерно-топливного цикла [1].

В последние годы появились задачи и вопросы по очистке воды от дейтерия и трития. Очищенная от дейтерия «легкая» вода нашла применение как биологически активная добавка, снижающая риск онкологических заболеваний. Основным недостатком метода ректификации воды является малый коэффициент разделения и, как следствие, большой объем и высокая стоимость разделительных колонн [2]. При этом, если для процессов концентрирования изотопа (получение  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ , НТО) возможно сокращение объема разделительных аппаратов за счет каскадирования то для процессов очистки воды от дейтерия или трития процесс должен проводиться в одной колонне. Поэтому для процессов очистки единственным способом уменьшения объема и стоимости разделительных колонн является повышение эффективности массообмена и повышение пропускной способности насадки и, как следствие, снижение объема и стоимости ступени разделения.

В процессе разделения изотопов методом ректификации воды в настоящее время используются насадочные колонны, работающие в пленочном режиме.

Для получения высокой эффективности разделения в пленочном режиме необходимо

обеспечить высокоразвитую гидрофильную поверхность насадки, что достигается трудоемкими операциями обработки поверхности насадки, ее загрузки. Кроме того, для этого используются специальные способы запуска колонн и сложные высокоэффективные устройства распределения флегмового потока.

Одним из путей повышения массообмена в колоннах является использование эмульсионного режима (режима затопления). Этот режим был открыт В.В.Кафаровым и Бляхманом [3]. Однако в процессах разделения изотопов ректификацией воды эмульсионный режим в насадочных колоннах ранее не использовался. Поэтому задачей настоящей работы было сравнение гидродинамических и массообменных характеристик некоторых нерегулярных и регулярных насадок в процессе ректификации воды в пленочном и затопленном режимах.

В табл. 1 приведены главные характеристики исследуемых образцов насадки: удельная поверхность насадки  $a$  ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ ), свободный объем  $V_{св}$  ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ ), эквивалентный диаметр  $d_{экв}$  (мм).

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Эксперименты по ректификации воды с природным изотопным составом проводились при атмосферном давлении. Для определения эффективности массообмена экспериментально определяли ВЭТС по степени разделения изотопов водорода при достижении стационарного состояния колонны. Изотопный анализ проводили с использованием прибора T-LWIA-45-EP. Результаты по определению пропускной способности и ВЭТС для различных образцов насадки приведены в табл. 2

**Таблица 2. Характеристики исследованных образцов насадок**

Тип насадки	Материал насадки	Размер элемента, мм	$a$ ,	$V_{св}$ ,	$d_{экв}$
СПН 2x2x0,2	AISI 321	2,0x2,0	3500	0,82	0,94
СПН 3,5x3,5x0,22	AISI 321	3,5x3,5	1965	0,905	1,84
РЛВН 5x45	12X18H10T	Высота гофра 5 мм, угол наклона $45^{\circ}$	1055	0,929	3,5

Таблица 3. Результаты экспериментов

Насадка	Пленочный режим			Затопленный режим		
	СПН 2x2x0,2	СПН 3,5x3,5x0,22	РЛВН 5x45	СПН 2x2x0,2	СПН 3,5x3,5x0,22	РЛВН 5x45
$w^*_{\text{эсп}}$ , м/с	0,57	0,90	2,0	0,90	1,5	2,4
$w^*_{\text{расч}}$ , м/с	0,63	1,05	1,85	0,86	1,35	2,3
$w_{\text{раб}}$ , м/с	0,48	0,72	1,5	0,85	1,2	2,2
$L_{\text{уд}}$ , кг/м <sup>2</sup> ч.	1220	1920	4000	1920	3210	4900
$L_{\text{уд, раб}}$ , кг/м <sup>2</sup> ч.	1030	1540	3200	1820	3040	4650
$w/w^*$	ВЭТС, см					
0,6	1,9	3,4	11,6	3,3	7,5	22,0
0,8	2,0	3,6	12,6	3,0	4,0	16,0
0,95	2,0	3,7	12,5	2,3	3,8	13,0

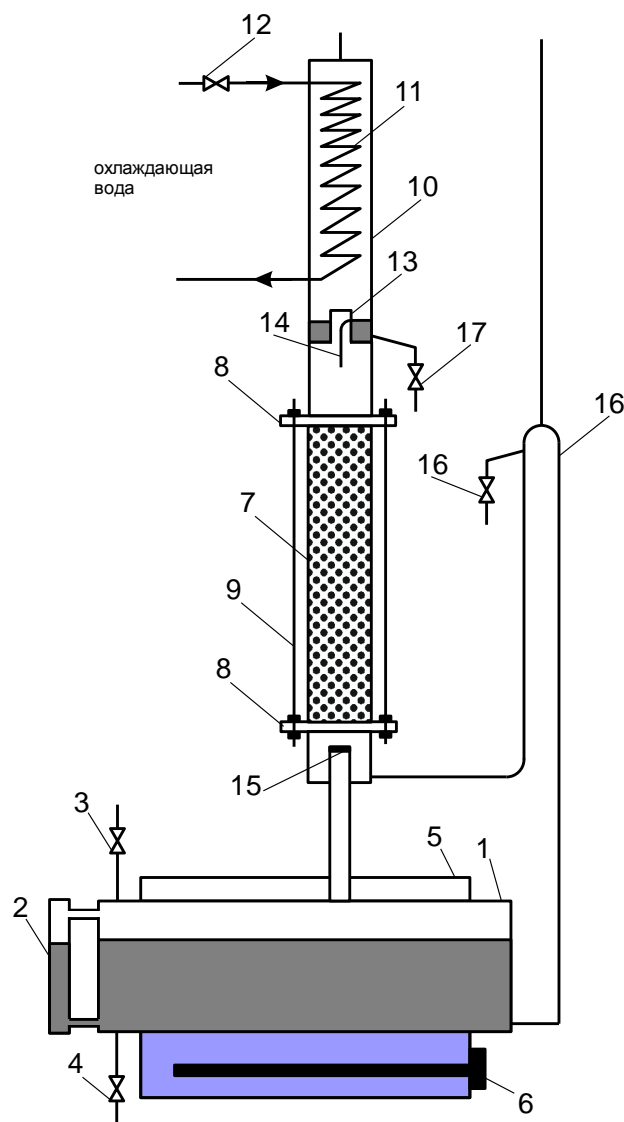


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1. Куб; 2. Уровнемер куба; 3. Заливной кран; 4. Сливной кран; 5. Греющая рубашка; 6. ТЭНы; 7. Колонна; 8. Фланец; 9. Шпильки; 10. Конденсатор; 11. Змеевик; 12. Кран охлаждающей воды; 13. Паропровод; 14. Трубка орошения; 15. Сетка; 16. Обратный гидрозатвор; 17. Кран для измерения потока; 18. Кран отбора проб из головы колонны

Из данных табл. 2 видно, что для всех образцов насадок зависимость ВЭТС от нагрузки в пленочном режиме характеризуется незначительным ростом

ВЭТС с увеличением нагрузки, см., например, данные для СПН 3,5x3,5x0,22, представленные на рис. 2.

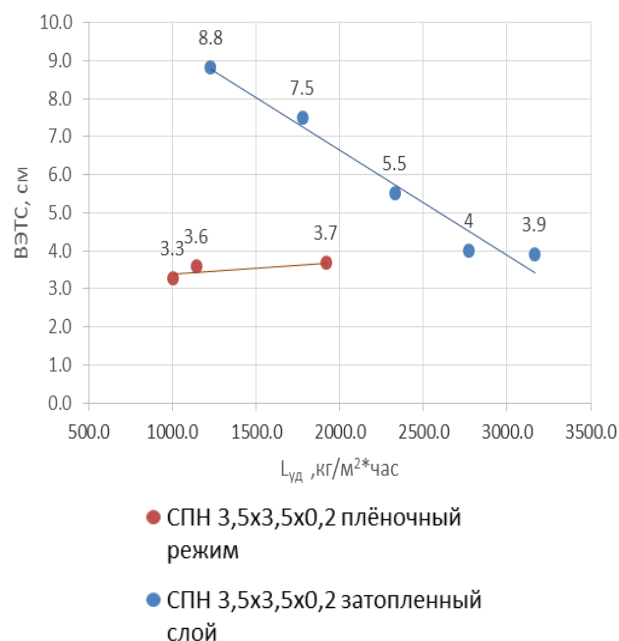


Рис. 2. Зависимость ВЭТС от нагрузки в пленочном и затопленном режимах

Для затопленного же слоя наблюдается обратный и более резкий ход зависимости, т.е. ВЭТС достигаем минимального значения при нагрузке 0,95 от предельной. Для регулярной насадки РЛВН 5x45 значение ВЭТС в пленочном режиме возрастает с 11,6 до 12,5 см при росте нагрузки от 0,6 до 0,95 от ее предельного значения, а для режима затопленного слоя ВЭТС уменьшается от 22 до 13 см при изменении нагрузки от 0,6 до 0,95 от ее предельного значения.

Если же сравнивать абсолютные значения пропускной способности, то из данных табл. 2 видно, что в затопленном режиме пропускная способность всех типов насадок существенно (в 1,5 - 2 раза) выше, чем в пленочном. При этом ВЭТС при максимальных нагрузках близки. Таким образом, ректификация воды в затопленном слое насадке может дать преимущества в объеме разделительной аппаратуры при решении ряда задач разделения изотопов.

*Тхет Мыйо Аунг, аспирант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Мосеев Павел Сергеевич, аспирант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

### Литература

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г., Тяжёлые изотопы водорода в ядерной технике: Учебное пособие для вузов / - М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
2. Малюсов В. А., Жаворонков Н. М., Малафеев Н. А., Ромейков Р.Н. Исследование эффективности регулярных насадок в процессе ректификации воды // Химическая промышленность. 1962. № 7. С. 52-63.
3. Кафаров В.В., Бляхман Л.И., Плановский А.Н. Явление скачкообразного увеличения тепло- и массообмена между газовой и жидкой фазами в аппаратах с насадкой. - Теор. осн. хим. техн. 1976. Т. 10, № 3. С. 331-339.

*Thet Myo Aung\*, Moseev Pavel Sergeevich*

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

\* e-mail: thetmyo@mail.ru

## WATER DISTILLATION IN BUBBLE MODE OF RANDOM AND REGULAR PACKINGS

### Abstract

The results of hydrodynamic and mass exchange tests for bubble distillation column are presented. It is shown, that HETP dependence of flow rate has opposite direction for bubble and film mode. Minimum HETP for bubble mode is achieved when maximum flow rate. The capacity of both random and regular packings in bubble mode is 30-50 % higher than in film mode.

**Keywords:** distillation, packing column, bubble mode, film mode, HETP, capacity, random packing.

УДК 54.058

П. С. Мосеев\*, О. И. Селиваненко, И. Л. Селиваненко

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: moseevps@gmail.com

## ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ НА МОДЕЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ - ВОДА

Проведены работы по наладке установки, предназначенной для очистки изотопно-обогащенного тетрахлорида германия методом ректификации. Подобраны рабочие параметры установки и получены данные о гидродинамических и массообменных характеристиках на модельном веществе – вода. Показано, что материалы аппаратуры не вносят дополнительного загрязнения в рабочее вещество по радиоактивным примесям, таким как уран и торий.

**Ключевые слова:** двойной  $\beta$ -распад, германий, глубокая очистка.

Один из эффективных методов получения информации о природе нейтрино и антинейтрино – наблюдение за двойными  $\beta$ -распадами, в результате которых одновременно два нейтрона распадающегося ядра становятся протонами, что сопровождается рождением двух электронов и двух антинейтрино. Однако, существует предположение, что нейтрино может быть тождественен антинейтрино и, таким образом, возможно протекание безнейтринного двойного  $\beta$ -распада ( $0\nu\beta\beta$ ).

Экспериментальным подтверждением распада  $0\nu\beta\beta$  является наблюдение пика в конечной точке суммарного энергетического спектра двух электронов. Наиболее чувствительные  $0\nu\beta\beta$  - эксперименты в настоящее время основаны на высокочистой германиевой (HPGe) детекторной технологии. Полупроводниковые детекторы, изготовленные из Ge высокой чистоты, обогащенного по  $^{76}\text{Ge}$ , являются хорошими детекторами для  $0\nu\beta\beta$  распада, будучи одновременно источником  $\beta\beta$  распада и детекторами с превосходным энергетическим разрешением (несколько кэВ) при  $Q = 2039$  кэВ.

В качестве сырья для производства германиевых детекторов используется диоксид германия. Первой стадией этого процесса является восстановление оксида Ge(IV) в металлическую форму водородом. Затем, образовавшийся металлический слиток подвергают главной стадии очистки – зонной плавке. В результате этой операции образуется некоторое количество отходов - хвостовых слитков, содержащих повышенное содержание примесей. Кроме того, небольшое количество отходов образуются при дальнейшем росте кристаллов из расплава по методу Чохральского, в процессе которого происходит финальная очистка германия. Отходы, содержащие дорогостоящий изотоп, нуждаются в дальнейшей переработке, целью которой является химическая очистка до уровня начального сырья.

Анализ, выполненный на приборе ICP-MS специалистами лаборатории LNGS, Италия, показал, что чистота отходов от производства германиевых детекторов составляет 99,9 % по основному веществу.

Доочистка изотопно-обогащенного Ge до степени чистоты, необходимой для нормальной работы детекторов (суммарно менее 1 ppm примесей), потребовала создания малоотходной технологии, основанной на ректификации тетрахлорида германия  $\text{GeCl}_4$ . Выбор именно этого соединения не случаен. Температура кипения тетрахлорида германия составляет  $83,1^\circ\text{C}$  [1]. Этот факт позволяет реализовать процесс очистки при атмосферном давлении.

Стоит отметить, что данный метод широко используется в промышленном получении особо чистого германия, однако особенностью данной задачи является требование небольшой загрузки исходного материала (до 1 кг) и минимизация отходов. Немаловажным является и требование по длительности переработки, так как в противном случае под воздействием космогенного излучения из ядра  $^{76}\text{Ge}$  образуется  $^{60}\text{Co}$ , который также является мешающей примесью для изучения  $0\nu\beta\beta$  распада. Это и стало определяющим фактором при выборе технологической схемы ректификации. В данном процессе применяется ректификация с центральным кубом и двумя колоннами, одна из которых производит очистку от легкокипящих примесей (верхняя колонна), а другая от тяжелокипящих (нижняя колонна).

Тетрахлорид германия – очень коррозионная среда, устойчивостью в которой обладают лишь кварц, PTFE, PVDF, а также тантал и ниобий. Другие материалы могут внести дополнительное загрязнение в рабочее вещество. Поэтому все узлы установки выполнены из кварца, а коммуникации и насосы из PTFE и PVDF, а в ректификационные колонны загружена спирально-призматическая насадка из танталовой проволоки.

Ещё более жёсткие требования предъявляются к радиохимической чистоте: <0,1 ppb для примесей урана и тория. Насадка, изготовленная из тантала, содержит большое количество радиоактивных примесей. Для подтверждения отсутствия загрязнения среды ураном и торием были проведены испытания установки на бидистиллированной воде. Измерения проб проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Nexion 300d, Perkin Elmer Inc.

**Таблица 1. Результаты измерения примесей U и Th в воде (концентрации приведены в ppt).**

	Исходная вода	Куб нижней колонны	Центр. куб	Конденсатор верхней колонны
Th	0,056± 0,003	0,22± 0,01	0,03± 0,01	< 0,011
U	0,32± 0,02	0,56± 0,02	0,190± 0,008	0,068± 0,007

Как видно из таблицы 1, в процессе работы не только не происходит загрязнения, но и наблюдается дополнительная очистка среды от примесей урана и тория, которые концентрируются в кубе нижней колонны и могут быть отобраны в виде отвала.

Для определения массообменных характеристик колонны были также проведены пилотные испытания на воде, в качестве модельного вещества. В ходе экспериментов на воде были опробованы все узлы ректификационной установки, проведена их настройка и отладка. Основные трудности вызвало обеспечение равномерного потока по колонне, который составил 0,3 л/ч. Точность поддержания этого потока во многом определяет эффективность работы системы в целом. Для сглаживания пульсаций рабочего вещества, получаемых от работы мембранного насоса, было разработано переливное устройство.

В ходе работы были получены результаты по разделению изотопов воды. В таблице 2 представлены данные о разделении изотопов водорода и кислорода. Аналитический контроль изотопного состава воды при проведении экспериментов осуществлялся с использованием Liquid Water Isotope Analyzer LGR 500.

**Таблица 2. Результаты измерения концентрации изотопов в воде (концентрации приведены в ppt)**

Проба	C (D)	C (18O)
Конденсатор верхней колонны	42,8	1606,2
Центр. куб	129,7	1956,0
Куб нижней колонны	267,4	2237,1

На основании данных, приведённых в таблице 2 были рассчитаны характеристики колонн, работающих на воде в безотборном режиме.

**Таблица 3. Массообменные характеристики колонн**

	K <sub>H-D</sub>	K <sub>16O-18O</sub>	n <sub>H-D</sub>	n <sub>16O-18O</sub>	ВЭТ C <sub>H-D</sub> , см	ВЭТ C <sub>16O-18O</sub> , см
Верхняя колонна	3,0	1,2	43,4	45,9	2,0	1,9
Нижняя колонна	2,1	1,1	28,3	31,3	3,0	2,7

Расчет высоты, эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС), проводили по уравнению:

$$\text{ВЭТС} = H / N,$$

где H – высота слоя насадки, а N – число теоретических ступеней разделения (ЧТСР), которое определяли по экспериментальным данным с использованием уравнения Фенске для безотборного режима:

$$N = \ln K / \ln \alpha,$$

где K = C<sub>куб</sub> / C<sub>конд</sub> – степень разделения тяжелых изотопов в колонне, а α – коэффициент разделения тяжелых изотопов водорода и кислорода при атмосферном давлении, составляющий:

$$\alpha (D/H) = 1,026,$$

$$\alpha ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}) = 1,0043.$$

Как видно из таблицы 3, высота эквивалентной теоретической ступени разделения составила для верхней колонны не более 2 см, а для нижней – не более 3 см, а число тарелок соответственно 43 и 28.

В процессах ректификации наиболее сложной задачей является обеспечение наибольшей поверхности контакта жидкой и газообразной фаз на их границе раздела. Для увеличения этой поверхности используется контактное устройство, в данном случае – это насадка из танталовой проволоки, жидкость по которому должна стекать вниз тонкой непрерывной плёнкой. Здесь действуют два фактора: с одной стороны смачиваемость насадки рабочей жидкостью, а с другой – поверхностное натяжение самой жидкости. В этом плане, в связи с очень большим значением поверхностного натяжения, вода является одним из самых трудных рабочих веществ. Именно поэтому результаты, полученные на модельном веществе вода, можно использовать для оценки разделительной способности колонны в том числе и на других рабочих средах.



При получении особоочищенного тетраоксида германия лимитирующей примесью является трихлорид мышьяка  $AsCl_3$ , коэффициент разделения  $\alpha$  для которого составляет 1,6 – 2,5 для разбавленных растворов [2]. Дело в том, что финальной стадией очистки, как уже говорилось ранее, является зонная плавка, которая не обеспечивает достаточного уровня очистки от примесей мышьяка. Поэтому на стадии ректификации мышьяк должен быть максимально полно удален. Согласно [3], для очистки до уровня примерно

$10^{-5}\%$  (7N) требуется колонна с эффективностью ~40 тарелок. Если количество тарелок при переходе от воды к тетраоксида германия останется примерно таким же, то требуемая чистота продукта будет достигнута.

Чтобы максимально исключить возможность потери вещества при переработке изотопно-обогащенного Ge, нашей научной группой принято решение провести серию испытаний на ТХГ природного изотопного состава, так как изотопная составляющая практически не вносит изменения в физико-химические свойства вещества.

*Мосеев Павел Сергеевич, аспирант, ведущий инженер кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Селиваненко Олег Игоревич, аспирант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Селиваненко Игорь Львович, к.т.н., ведущий научный сотрудник кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник, Л.: Химия, 1977. – 62 с.
2. Юрэ Ж., Сен-Жам Р. Химия ядерного горючего. Госхимиздат, 1956. – 513 с.
3. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.2. М.: Высшая школа, 1976.-194 с.

*Moseev Pavel Sergeevich\*, Selivanenko Oleg Igorevich, Selivanenko Igor L'vovich*

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

\* e-mail: moseevps@gmail.com

#### **STUDY OF HYDRODYNAMIC AND MASS EXCHANGE CHARACTERISTICS OF THE SET OF ISOTOPIC ENRICHED GERMANIUM TETRACHLORIDE PURIFICATION BY RECTIFICATION METHOD WITH WATER AS THE MODEL MATTER**

##### **Abstract**

Hydrodynamic and mass exchange characteristics of the distillation set of germanium tetrachloride with water as model were studied. The number of theoretical stages of separation was evaluated. It was shown that uranium and thorium contamination does not occur.

**Keywords:** double  $\beta$ -decay, germanium, purification, GeRDA, HPGe.

УДК 661.939.1

В. С. Мосеева\*, А. С. Иванова, А. Н. Букин, С. А. Марунич

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: blacklee@mail.ru

## ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕЛИЯ ЦЕНОСФЕРАМИ ИЗ МОДЕЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Изучена возможность использования алюмосиликатных микросфер для селективного извлечения гелия из природного газа. Было показано, что алюмосиликатные микросферы (ценосферы) селективно сорбируют гелий. Так же была определена энергия активации данного процесса.

**Ключевые слова:** ценосферы, гелий, сорбция, селективное извлечение из газовых смесей.

Природный газ - важное природное сырьё, которое на сегодняшний день является самым экологически безопасным и широко распространенным видом топлива. В месторождениях природного газа присутствуют примеси, представляющие собой важные технические продукты, например, гелий. В связи с этим встает вопрос выделения примесей из природного газа эффективным и безопасным методом.

Современная промышленная технология получения гелия базируется на его выделении из природного и попутного газа энергоёмким криогенным способом [1, с. 246]. Альтернативным методом получения чистого гелия может стать подход, соединяющий мембранную и сорбционную технологии

[2, с. 89-95]. Метод основан на известном свойстве кварцевых стекол - высокой селективной газопроницаемости по гелию. При этом в качестве сорбента могут выступать ценосферы.

Ценосферы представляют собой полые герметичные сферические образования, стенка

которых состоит из алюмосиликатного стекла (до 90%), содержащего кристаллы муллита, кварца и шпинели, а также различные включения. Они образуются во время сгорания угольной пыли при температуре 1200 - 1700°C. Размеры получающихся таким образом сферических частиц составляют 5 - 500 мкм, а толщина их стенки 2 - 30 мкм [3, с. 249-259].

В настоящей работе в качестве объекта исследования была выбрана фракция ценосфер с Рефтинской ГРЭС диаметром 180 - 250 мкм. В рамках работы были определены температурная зависимость коэффициента проницаемости стенки ценосфер по чистому гелию и ее селективность при использовании смеси гелий - азот.

Исследование сорбционных свойств микросфер проводилось в атмосфере чистого гелия в диапазоне температур 120 - 290°C. Количество поглощённого гелия рассчитывалось по разности давления напущенного газа и остаточным давлением в фиксированных объемах. На рисунке 1 представлена принципиальная схема установки для определения поглощения гелия зольными микросферами.

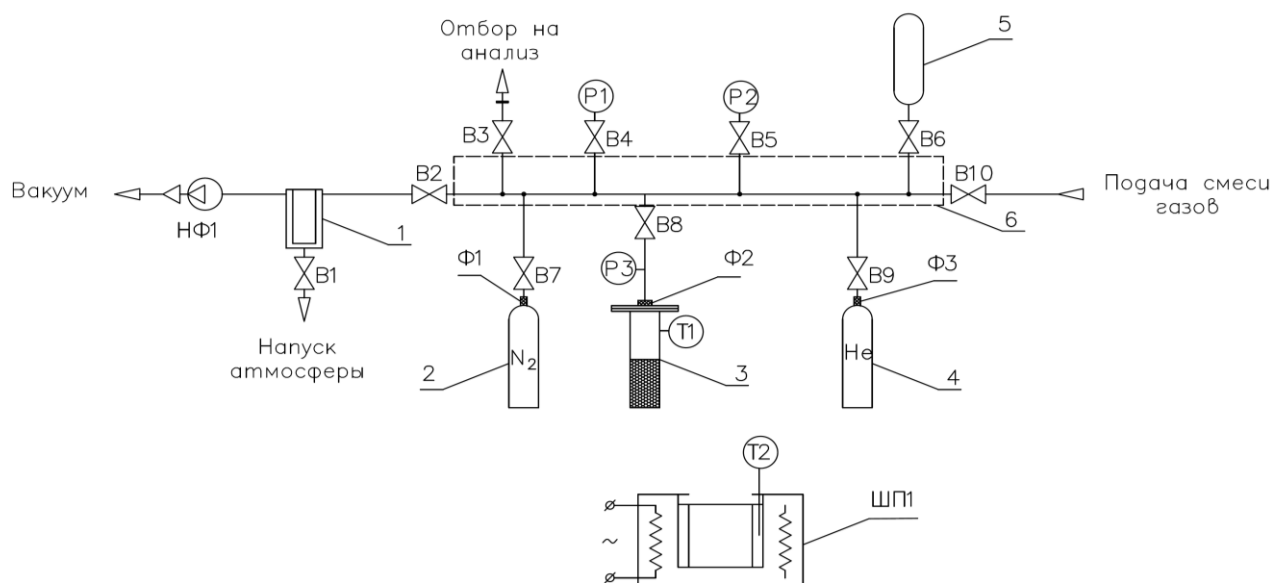


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Опытная установка по изучению сорбции гелия на ценосферах состоит из следующих основных узлов: калиброванной емкости (5) объемом  $V = 606 \text{ см}^3$ , съемного реактора (3), системы вакуумирования, состоящей из форвакуумного насоса – НФ и азотной ловушки (1), а также гребенки (6) объемом  $V = 167 \text{ см}^3$ . Реактор обогревается печью шахтного типа ШП1. На установке имеются три датчика давления:  $P_1$  – датчик низкого давления ( $P_{\text{макс}}=0,3 \text{ МПа}$ ),  $P_2$  – датчик высокого давления ( $P_{\text{макс}}=16 \text{ МПа}$ ),  $P_3$  – датчик для измерения давления в реакторе. Температура в реакторе и печи ШП1 измеряется термомпарами T1 и T2 соответственно.

На рисунке 2 представлены кинетические кривые сорбции гелия при температурах 120, 190 и 290°C и давлении гелия в реакторе 0,75 – 0,85 МПа. При обработке первичных экспериментальных данных была рассчитана величина адсорбции  $\alpha$  по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta P \cdot V_{\text{св}} \cdot \frac{300}{T}}{1000 \cdot 22,4 \cdot \varepsilon \cdot V} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \text{ ценосфер}} \right] \quad (1)$$

где 300K – температура окружающей среды;  $\Delta P$  – падение давления, рассчитываемое как разница между давлением в нулевой момент времени и текущим давлением в реакторе;  $V_{\text{св}}$  – свободный объем реактора;  $V$  – измеренный объем ценосфер;  $\varepsilon$  – плотность упаковки.

Видно, что исследуемые ценосферы начинают поглощать гелий уже при температуре 120°C, однако эффективно процесс протекает при температуре не менее 290°C. Коэффициент проницаемости был рассчитан по следующему уравнению [4, с. 135-147]:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{KS}{d} \cdot m \cdot (P_{\text{out}} - P_{\text{in}}) \quad (2)$$

где  $S$  – удельная поверхность образца,  $\text{м}^2/\text{г}$ ,  $m$  – масса образца, г,  $P_{\text{out}}$ ;  $P_{\text{in}}$  – давления газа с наружной и внутренней сторон мембраны, соответственно, Па;  $d$  – толщина мембраны, м;  $K$  – коэффициент проницаемости,  $(\text{моль} \cdot \text{м})/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ .

Полученные экспериментальные значения коэффициента проницаемости по гелию ( $2,3 \cdot 10^{-17}$ – $1,1 \cdot 10^{-18}$ ) на два порядка меньше эмпирических величин для чистого кварца ( $2,0 \cdot 10^{-15}$ – $3,1 \cdot 10^{-16}$ ). Оценочное содержание оксидов-стеклообразователей в исследованных образцах находится на уровне 80%, а кажущаяся энергия активации процесса сорбции составляет  $E_{\text{акт}} = 33 \pm 5 \text{ кДж/моль}$ .

Для исследования селективных свойств ценосфер использовали модельную смесь газов 29% He + 71% N<sub>2</sub>. Измерение химического состава смеси проводили на квадрупольном масс-спектрометре OmniStar. Сходимость материального баланса рассчитывали по количеству десорбированного газа. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

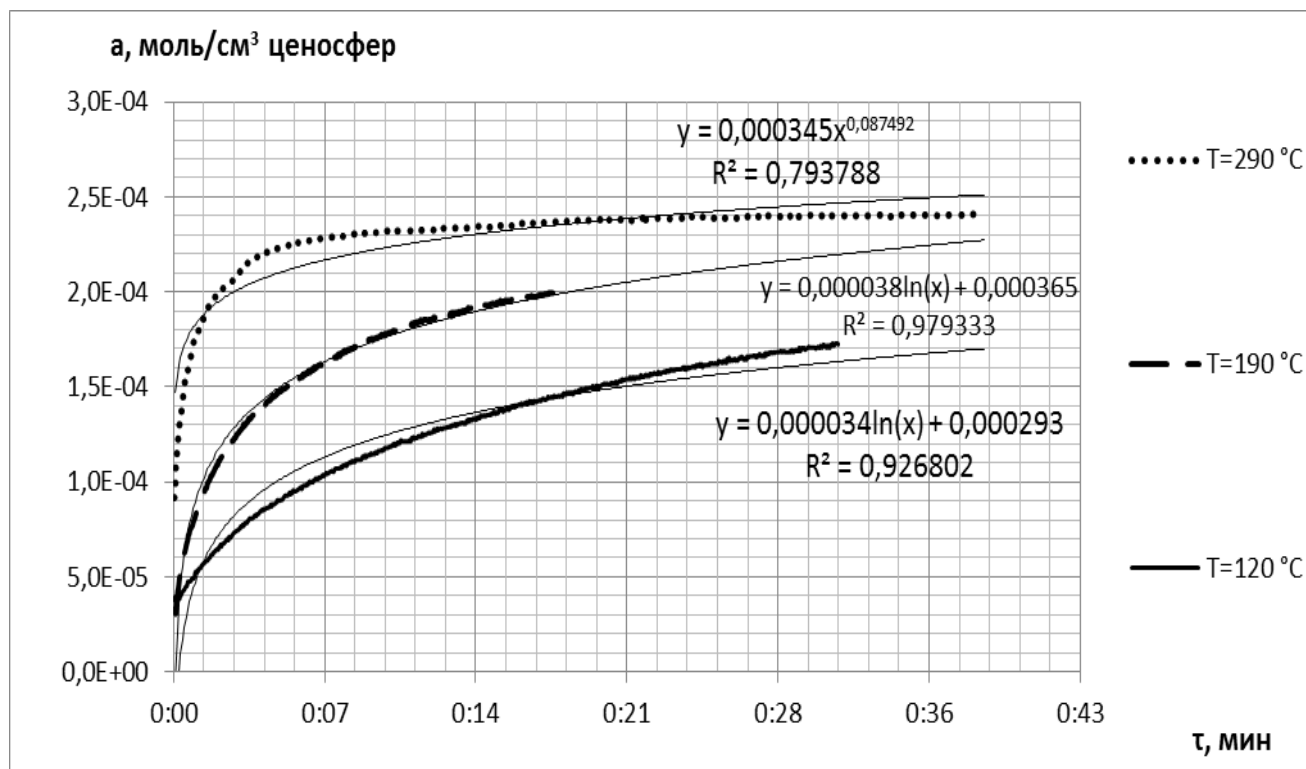


Рис. 2. Кинетическая зависимость изменения давления от времени

Таблица 1. Результаты экспериментов по сорбции He из газовой смеси азот-гелий. T=300°C

P смеси, МПа	T, °C	P° (He), МПа		Концентрация He в смеси, об.%		V <sub>погл.</sub> , см <sup>3</sup>	V <sub>выд.</sub> , см <sup>3</sup>	t <sub>экс.</sub> , мин
		до	после	до	после			
1,20	300	0,349	0,308	29,00	25,66	11,7	12	10
1,21	300	0,351	0,287	29,00	23,70	18,6	17	18

Из представленных данных видно, что результаты, полученные в ходе масс-спектрометрического анализа ( $V_{\text{погл.}}$ ), в пределах погрешности совпадают с результатами адсорбционно-десорбционного эксперимента ( $V_{\text{выд.}}$ ). Таким образом, можно сделать вывод о селективном поглощении ценосферами He из его смеси с  $N_2$ .

Тем самым показано, что ценосферы Рефтинской ГРЭС обладают селективной сорбцией по гелию. С нашей точки зрения, для оптимизации процесса необходимо подобрать ценосферы с составом оболочки, наиболее близким по свойствам к кварцу, что позволит улучшить кинетику поглощения гелия, в том числе и при более низких температурах.

*Мосеева Валерия Сергеевна*, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Иванова Анна Сергеевна*, аспирант, кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Букин Алексей Николаевич*, к.т.н., ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Марунич Сергей Андреевич*, к.т.н., старший научный сотрудник кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Лapidус, А. Газохимия. Часть 1. Первичная переработка углеводородных газов. Учебное пособие. Москва: Недра, 2004
2. Верещагин А.С., Некриогенный метод получения гелия из природного газа. Технологии ТЭК, 2004, стр. 89-95.
3. Верещагин С.Н., Особенности глубокой переработки природного газа Восточной Сибири. Химия в интересах устойчивого развития- 2010- 18, стр. 249-259.
4. Черных Я.Ю., Исследование гелиевой проницаемости узкой фракции ценосфер энергетических зол. Journal of Siberian Federal University, 2011, стр. 135-147.

*Moseeva Valeriya Sergeevna\**, *Ivanova Anna Sergeevna*, *Bukin Alexey Nikolaevich*, *Marunich Sergey Andreevich*

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

\* e-mail: blacklee@mail.ru

## STUDY OF CHARACTERISTICS OF HELIUM SORPTION FROM A MODEL GAS MIXTURE BY CENOSPHERES

### Abstract

The possibility of the aluminosilicate microspheres use for helium extraction process from natural gas has been studied. It is shown that the aluminosilicate microspheres possess selective helium sorption. Energy of activation of this process has been determine.

**Key words:** aluminosilicate microspheres, helium, sorption, selective extraction from gas mixes.

УДК 66.061.12

А. В. Мошняга, А. В. Хорошилов\*, Д. И. Селиванова, М. П. Семяшкин

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: avkhor@inbox.ru

## КОНВЕРСИЯ ЗАКИСИ АЗОТА В МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АЗОТ ДЛЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА АЗОТА

Изучено химическое превращение закиси азота в молекулярный азот при повышенной температуре на поверхности меди в виде гранул, порошка, и сетки при исходном давлении  $N_2O$  ( $12,0 \pm 0,3$ ) кПа и времени реакции от 1 до 8 ч. По результатам масс-спектрометрического анализа определена степень конверсии  $N_2O$  в  $N_2$ , максимальное значение которой составило ( $90 \pm 8$ ) % в случае использования медной сетки при температуре ( $630 \pm 7$ ) °С и времени конверсии 6 ч.

**Ключевые слова:** закись азота, молекулярный азот, медь, химическое превращение закиси азота, изотопный анализ азота, степень конверсии закиси азота, условия конверсии.

Изотопный анализ азота в закиси азота  $N_2O$  масс-спектрометрическим методом осложнен интерференцией масс, как за счет осколочных ионов, так и за счет изотопного состава кислорода, что для обеспечения требуемой точности анализа приводит к необходимости применения относительно сложных методических приемов. Наиболее распространенными из них следует считать решения, предлагаемые в посвященных изотопному анализу  $N_2O$  публикациях, как японскими учеными Тойодой и Йошидой [1], так и немецким исследователем Кайзером [2]. Их предложения относятся, в основном к сопоставлению результатов изотопного анализа  $N_2O$  с результатами анализа эталонного газа известного изотопного состава. Так, Тойода и Йошида [1] предлагают для этой цели получать закись азота термическим разложением меченого по азоту нитрата аммония, а Кайзер в своей работе [3] основывается на сравнении результатов изотопного анализа  $N_2O$  с результатами анализа смеси эталонных газов с известным изотопным составом азота (меченых  $^{15}N$ ).

К сожалению, предложенные методики не лишены недостатков. Например, методика [1] характеризуется высокой трудоемкостью и недостаточным учетом всех изотопных эффектов, связанных с термическим разложением  $NH_4NO_3$ , а по данным [3] невозможно воспроизвести калибровку, использованную при анализе закиси азота, так как в составе масс-спектрометра применены различные специальные конфигурации ионного источника из-за чувствительности последнего к образующимся в нем ионам  $NO^+$  и  $N_2O^+$ . Кроме того, как и в первом случае, невозможно учесть все сопутствующие изотопные эффекты, связанные с образованием в ионном источнике ионных фрагментов, и, соответственно, точно определить концентрацию изотопов в газообразной закиси азота.

Указанные недостатки, а также отсутствие необходимого набора меченых  $^{15}N$  соединений,

заставляют отойти от непосредственного изотопного анализа закиси азота и использовать в качестве пробоподготовки ее конверсию в молекулярный азот для изотопного анализа азота.

С этой точки зрения по результатам обзора научных публикаций по превращению закиси азота в  $N_2$ , можно выделить два основных метода: первый – модифицированная Кайзером методика Кима и Крейга [5], состоящая в превращении закиси азота в  $CO_2$  и  $N_2$  с помощью графита, завернутого в платиновую сетку, нагретую до ( $690 \div 713$ ) °С в течение 1 ч; второй – восстановление  $N_2O$  на медной проволоке при температуре 400 °С в течение 4 ч [4]. Первый метод, вероятно, осложнен наложениями ионных масс 44, 45 и 46, присущими как молекуле  $N_2O$ , так и молекуле  $CO_2$ , что затруднит определение полноты превращения  $N_2O$  в  $N_2$  и поставит под сомнение корректность последующих результатов изотопного анализа азота. Что касается второй методики, то в литературе, посвященной превращению закиси азота в  $N_2$  при нагревании с медью отсутствуют указания на условия, необходимые для наиболее полной конверсии  $N_2O$  в молекулярный азот. Это, прежде всего, количество используемого металла, требуемая поверхность контакта, значение давления газа (указаны лишь температура и время).

Цель работы – определение условий наиболее полной конверсии закиси азота в молекулярный азот с использованием меди.

Для проведения экспериментальных исследований по превращению  $N_2O$  в  $N_2$  использованы стеклянные ампулы с вакуумными кранами, размещаемые в электрообогреваемом кожухе. Поддержание заданного значения температуры производилось с помощью ЛАТРа и контролировалось датчиком температуры. Ампулы поочередно присоединялись к вакуумной системе и к системе напуска закиси азота. Напуск заданного количества газа в ампулы производился по величине давления. Последняя величина, а также

герметичность ампул определялись по показаниям дифференциального манометра.

В экспериментах по конверсии закиси азота в молекулярный азот варьировали вид меди (гранулы, порошок, сетка), время ( $\tau$ ) и температуру конверсии ( $T$ ), используя близкую по массе загрузку меди, равную  $m_{Cu} \approx 3$  г для всех видов меди, и измеряя геометрическую поверхность гранул или сетки ( $S_{Cu}$ ).

Все исследованные формы меди перед их загрузкой в ампулы подвергались специальной обработке для минимизации содержания примесных компонентов на поверхности меди. Например, образец порошка меди анализировался на наличие примесей с помощью рентгено-флуоресцентной приставки X-MAX (Oxford instruments, Великобритания) в составе сканирующего электронного микроскопа JSM 6510LV (JEOL, Япония). В результате анализа единственной обнаруженной примесью (на уровне  $\geq 0,1$  % масс.) был кислород, скорее всего, адсорбированный поверхностью меди из воздуха. Несмотря на его относительно малое содержание, порошок меди был подвергнут процедуре удаления кислорода, как и иные исследованные формы меди. Для подготовки образцов меди вне зависимости от формы последней (порошок, гранулы, сетка) медь вакуумировали при нагревании в течение часа. При использовании меди в форме сетки последнюю предварительно обрабатывали концентрированной соляной кислотой кипячением в течение 1 ч.

После загрузки меди в ампулы их содержимое вакуумировали примерно (10÷30) мин, проверяли герметичность по постоянству остаточного давления, после чего производили напуск в ампулы закиси азота, контролируя величину давления  $N_2O$  в ампулах. Давление закиси азота составляло  $(12,0 \pm 0,3)$  кПа и соответствовало количеству газа, необходимому для дальнейшего масс-спектрометрического изотопного анализа закиси азота.

После напуска газа в ампулы устанавливали заданное значение температуры, после чего выдерживали ампулы требуемое время, а по завершении эксперимента отсоединяли ампулы от систем установки и подвергали содержимое ампул масс-спектрометрическому анализу.

Анализ проб газа до и после конверсии выполнялся на масс-спектрометре МИ-1309. Для получения корректных результатов конверсии закиси азота в  $N_2$  проведены предварительные измерения масс-спектров газообразного  $N_2$  квалификации ОСЧ (99,998 % «НИИ КМ») и медицинской  $N_2O$  ( $\geq 97$  %, ОАО «Череповецкий Азот») для определения и учета интенсивности ионных токов молекулярного азота, образующегося в ионном источнике прибора в процессе ионизации  $N_2O$ . Измерение каждого образца газа после конверсии выполнялось 3-4 раза для нахождения

случайной погрешности определения степени конверсии  $N_2O$  в  $N_2$  ( $\theta$ ), которую на основании результатов анализа рассчитывали как:

$$\theta = \frac{I_{28} + I_{29}}{I_{28} + I_{29} + I_{44} + I_{45} + I_{46}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $\theta$  – степень конверсии,  $I_{28}$ ,  $I_{29}$  – интенсивность ионного тока  $14N_2$  и  $14N15N$ , соответственно, в молекулярном азоте;  $I_{44}$ ,  $I_{45}$ ,  $I_{46}$  – интенсивность ионного тока  $14N_2O$ ,  $14N15NO$  и  $15N_2O$ , соответственно, для закиси азота.

Предварительные эксперименты по конверсии  $N_2O$  выполнены с использованием гранул меди при температуре  $(550 \pm 6)$  °С. Их результаты отражены в таблице 1.

**Таблица 1. Результаты конверсии закиси азота в молекулярный азот на гранулах меди при  $T = (550 \pm 6)$  °С и начальном давлении  $N_2O$   $P_{N_2O} = (12,0 \pm 0,3)$  кПа**

№	$\tau$ , ч	$m_{Cu}$ , г	$S_{Cu}$ , см <sup>2</sup>	$\theta$ , %
1	1	$3,19 \pm 0,03$	$(140 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$2,00 \pm 0,04$
2	3			$5,00 \pm 0,11$

На основании полученных данных можно утверждать, что степень конверсии закиси азота в выполненных опытах весьма мала и для ее повышения следует увеличить поверхность меди, температуру и время процесса конверсии.

Изменение указанных параметров реализовано в последующей (основной) серии экспериментов, результаты которых даны в таблице 2.

**Таблица 2. Результаты конверсии закиси азота в молекулярный азот при  $T = (630 \pm 7)$  °С и давлении  $N_2O$   $P_{N_2O} = (12,0 \pm 0,3)$  кПа**

№	Вид меди	$\tau$ , ч	$m_{Cu}$ , г	$S_{Cu}$ , см <sup>2</sup>	$\theta$ , %
1	Гранулы	4	$3,19 \pm 0,03$	$(140 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$55 \pm 5$
2		6			$54 \pm 5$
3	Порошок	1	$2,86 \pm 0,02$	–	$10 \pm 1$
4		4			$64 \pm 6$
5	Сетка	4	$3,56 \pm 0,04$	$14,64 \pm 0,14$	$73 \pm 7$
6		6			$90 \pm 8$
7		8			$74 \pm 7$

Из таблицы 2 следует, что гранулированная медь обладает недостаточной поверхностью (опыты 1 и 2), так как при увеличении температуры конверсии до  $T = (630 \pm 7)$  °С и времени контакта до 4-6 ч (по сравнению с условиями по таблице 1) значение  $\theta$  достигает своего максимального уровня  $\approx 55$  %. Применение медного порошка, имеющего существенно большую геометрическую поверхность при близком значении загрузки  $m_{Cu}$ , и проведение процесса конверсии в течение 4 ч при той же

температуре (опыт 4) позволяет достигнуть значения  $\theta = (64 \pm 6) \%$ . Вероятно, столь малосущественное отличие степени конверсии в этом случае от результатов на гранулированной меди обусловлено меньшей реальной поверхностью контакта, которая, скорее всего, находится между  $140 \cdot 10^{-5}$  и  $14,6 \text{ см}^2$ . Это подтверждается результатами экспериментов при использовании медной сетки (опыты 5-7): при

том же времени проведения процесса конверсии ( $\tau = 4$  ч, опыт 5) значение  $\theta$  все же возрастает до  $(73 \pm 7) \%$ . Наилучший результат (опыт 6), когда  $\theta = (90 \pm 8) \%$  получен при времени конверсии, равном 6 ч, причем, дальнейшее увеличение времени опыта вызывает снижение  $\theta$ , что, возможно, обусловлено побочными химическими процессами.

*Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.*

**Мошняга Алексей Владимирович**, аспирант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Хорошилов Алексей Владимирович**, к.х.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Селиванова Дарья Игоревна**, выпускница кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Семяшкин Михаил Петрович**, выпускник кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

## Литература

1. Toyoda S., Yoshida N., Urabe and et al. Temporal and latitudinal distributions of stratospheric  $\text{N}_2\text{O}$  isotopomers // J. Geophys. Res. 2004.V.109. - D08308,doi:08310.01029/02003JD004316.
2. Kaiser, J., Rockmann, T., Brenninkmeijer, C. A. M. Complete and accurate mass spectrometric isotope analysis of tropospheric nitrous oxide // J. Geophys. Res. 2003. V.108(D15). - 4476, doi:4410.1029/2003JD003613.
3. Kaiser, J., Engel, A., Borchers, R., et al. Probing stratospheric transport and chemistry with new balloon and aircraft observations of the meridional and vertical  $\text{N}_2\text{O}$  isotope distribution// Atmos. Chem. Phys. 2006. V.6. P. 4273–4324.
4. Ueda S., Ogura N., Wada E. Isotopomer analysis of methane and nitrous oxide for the study of their geochemical cycles // Non- $\text{CO}_2$  Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation. 2000. V.4. P. 185-188.
5. Kaiser J., Rockmann T., Brenninkmeijer C.A.M. Wavelength dependence of isotope fractionation in  $\text{N}_2\text{O}$  photolysis // Atmos. Chem. Phys. 2003.V 3(2). P. 303–313.

*Moshnyaga Alexey Vladimirovich, Khoroshilov Alexey Vladimirovich\*, Selivanova Darya Igorevna, Semyashkin Mikhail Petrovich*

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

\* e-mail: avkhor@inbox.ru

## CONVERSION OF NITROUS OXIDE INTO MOLECULAR NITROGEN FOR ISOTOPIC ANALYSIS OF NITROGEN

### Abstract

The chemical conversion of nitrogen oxide into molecular nitrogen at an elevated temperature on the surface of copper in the form of granules, powder and grid, and at an initial pressure of  $\text{N}_2\text{O}$  ( $12,0 \pm 0,3$ ) kPa and reaction times of from 1 to 8 hours was studied. As a result of mass spectrometry analysis the degree of conversion of  $\text{N}_2\text{O}$  to  $\text{N}_2$  was determined, the maximum value of which was equal to  $(90 \pm 8) \%$  in the case of copper grid at  $(630 \pm 7) ^\circ\text{C}$  and a conversion time of 6 hours.

**Key words:** nitrous oxide, molecular nitrogen, copper, chemical conversion of nitrous oxide, nitrogen isotope analysis, the degree of conversion of nitrous oxide, conversion conditions.

УДК 661.56.096.31\*10 + 543.064

П. И. Иванов, А. В. Хорошилов\*, Л. Х. Гарипова, К. А. Маковеева

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: ckr@muctr.ru

**КОНТРОЛЬ МИКРОСОДЕРЖАНИЯ БОРА В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Применительно к разделению изотопов бора методом химического изотопного обмена предложен метод оптической спектроскопии для контроля процесса обращения потоков, то есть, для определения остаточного (микро) содержания бора в органической жидкости на уровне 0,1-5 ppm.

**Ключевые слова:** химический изотопный обмен, разделение изотопов бора, контроль обращения потоков, микроконцентрация бора, метод определения

При разделении изотопов бора методом химического изотопного обмена в системах «газ-жидкость» [1-3] или «жидкость-жидкость» [4] необходим периодический контроль микро-содержания бора в органической фазе при обращении потоков фаз [5], причем вне зависимости от используемого способа обращения потоков (термическая диссоциация борсодержащего комплексного соединения [1, 2] или его экстракционное извлечение [4]). Уровень, так называемой, остаточной концентрации бора в зависимости от свойств используемой системы и условий проведения процесса разделения изотопов бора может находиться в интервале примерно от 100-200 до нескольких ppm [5] и даже менее 1 ppm. Как правило, определение относительно высокой концентрации бора (на уровне 100-200 ppm) не должно вызывать особых затруднений. Для уровня (2 – 60) ppm удовлетворительные результаты при количественном определении бора дает метод атомно-эмиссионной спектроскопии в электрической дуге переменного тока силой 9-10 А в течение 12 с при использовании медных (для органической фазы) или угольных (для водной фазы) электродов с погрешностью не более 10–15 % отн. [5]. При меньших значениях концентрации бора можно использовать метод индуктивно связанной плазмы (ИСП-МС), позволяющий выполнять и изотопный анализ бора [6], но при рутинном определении остаточной концентрации бора этот метод излишне дорогостоящ, что требует применения более простого и менее затратного анализа.

Цель работы – использование оптико-спектрального метода определения микро-содержания бора в диапазоне концентрации от 1-5 ppm и менее.

Для решения поставленной аналитической задачи наиболее приемлемым является метод УФ/Вид-спектроскопии при использовании селективного на бор реагента, переводящего бор в окрашенную химическую форму, устойчивую во времени и приемлемую для достоверного определения бора в анализируемой матрице в видимом диапазоне длин волн.

В работе использован УФ-Вид-спектрометр (двухлучевой, сканирующий) Cintra 303 (GBS, Австралия) с кварцевыми кюветами (длина

оптического слоя 10 мм). Основные эксперименты по отработке методики определения бора выполнены для серии водных градуировочных растворов на основе  $H_3BO_3$ , концентрация бора в которых изменялась в интервале (0 – 15 ppm). Растворы готовили весовым методом с использованием аналитических весов Vibra AJH 42CE (Shinko Dushi, Япония) с последующим разведением. Проверка значений концентрации бора выполнена методом ИСП-МС на приборе XSeries<sup>II</sup> (Thermo Scientific, США), результаты чего отражены в табл. 1.

**Таблица 1. Результаты контроля градуировочных растворов бора методом ИСП-МС**

Концентрация бора (весовой метод), ppm	Концентрация бора (ИСП-МС)			Отклонение % отн.
	Среднее значение, ppm	СКО, ppm	$\Delta$ , % отн.	
0,5	0,554 <sub>0</sub>	0,006 <sub>5</sub>	1,1	11
1	1,13 <sub>0</sub>	0,03 <sub>6</sub>	3,3	13
5	4,71 <sub>7</sub>	0,02 <sub>5</sub>	0,5	-5,7
10	10,1 <sub>5</sub>	0,2 <sub>7</sub>	2,7	1,5
15	15,3 <sub>0</sub>	0,3 <sub>8</sub>	2,5	2,0

В качестве селективных индикаторов использовано несколько реагентов, в частности, бриллиантовый зеленый [7, с. 88, 144] и специализированная тест-система «МЭТ-В-РС», причем для каждого из них применена соответствующая рекомендованная методика определения бора. В результате исследований показано, что наиболее удовлетворительные результаты (простота пробоподготовки, воспроизводимость и точность результатов измерений) характерны для тест-системы, состоящей из трех частей: реагента, переводящего бор в аналитическую форму; буферного раствора; компонента, определяющего окраску борсодержащего соединения. Указанные части в определенном соотношении смешивались с аликвотой аналита и выдерживались перед измерением  $\approx$  20 мин. Полученные спектры



градуировочных растворов (приготовлены разведением растворов по табл. 1, кроме двух – 1 и 5 ppm) даны на рис. 1 и характеризуются наличием максимума поглощения на длине волны  $\lambda \approx 410$  нм, что использовано для построения градуировочной характеристики (рис. 2), аппроксимируемой зависимостью:

$$C_B, ppm = (1,94_1 \pm 0,08_4) \times A \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции  $R = 0,9941$ .

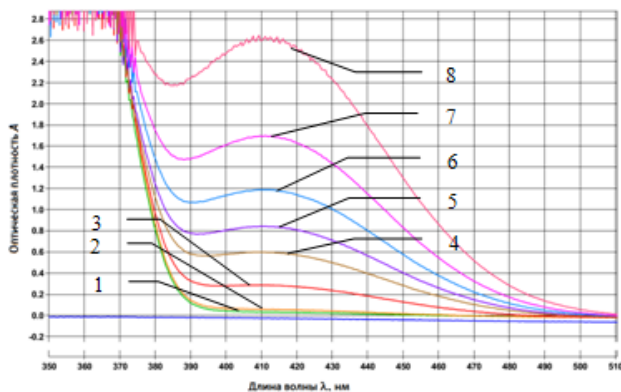


Рис 1. Спектры градуировочных растворов бора в интервале  $\lambda = (350-510)$  нм (с шагом 0,43 нм) при различном содержании бора: 1 – 0,05 ppm; 2 – 0,1 ppm; 3 – 0,5 ppm; 4 – 1,0 ppm; 5 – 1,5 ppm; 6 – 2,0 ppm; 7 – 3,0 ppm; 8 – 5,0 ppm

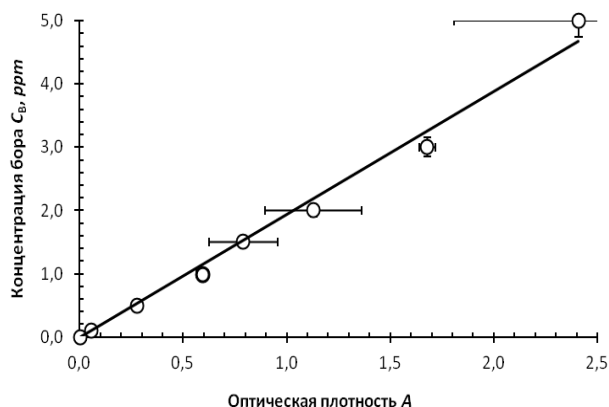


Рис. 2. Оптическая плотность при длине волны  $\lambda \approx 410$  нм в зависимости от концентрации бора

Серией измерений водных борсодержащих растворов с известным содержанием бора показано, что полученная градуировка дает достоверные результаты анализа в диапазоне (0,1 – 5) ppm В.

Для изучения возможности определения бора в борсодержащих органических жидкостях (применительно к химообменным системам «жидкость-жидкость», например, [4]) использована операция предварительной водной экстракции, аналогично [5]: пробу органической фазы уравнивали с дистиллированной водой (соотношение 1:100), отбирали аликвоту водной фазы, после чего добавляли тест-систему, как это описано выше, вновь отбирали аликвоту (300 мкл) и вновь разбавляли дистиллированной водой (в 10 раз) перед измерением оптической плотности (экстракция бора дистиллированной водой в указанном выше соотношении обеспечивает переход в водную фазу  $\approx 98-99\%$  бора).

Для примера определение концентрации бора в органической фазе системы «жидкость-жидкость» с известным уровнем концентрации бора (по результатам уравнивания водной и органической фаз аналогично данным [4]) приведено в табл. 2. Из таблицы следует, что значения оптической плотности  $A$  измеряются с относительной ошибкой на уровне 1 %, а концентрация бора  $C_{B, \text{изм}}$  в интервале действия градуировочной зависимости (рис. 2) определяется с погрешностью 8-9 % отн.

Кроме того, учет коэффициентов разбавления  $k_1$  и  $k_2$  в ходе описанных выше операций пробоподготовки позволяет корректно найти концентрацию бора в органической фазе: отклонение средних значений между  $C_{B, \text{орг}}$  и  $C_{B, \text{орг}}^{\text{изм}}$  не превышает 24 % отн. Если принять во внимание довольно широкий интервал ошибки для исходного значения  $C_{B, \text{орг}}$ , сходимость исходной и найденной концентрации бора в органической фазе может быть еще выше.

В целом, выполненное исследование показывает, что применение оптической спектроскопии в сочетании с тест-системой «МЭТ-В-РС», позволяет относительно быстро и наименее затратно выполнять определение микро-концентрации бора в органической фазе.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Таблица 2. Результаты анализа борсодержащей органической фазы

$C_{B, \text{орг}}, ppm$	$k_1$	$k_2$	$A$	$A \pm \Delta A$	$C_{B, \text{изм}}, ppm$	$C_{B, \text{орг}}^{\text{изм}}, ppm$	$\Delta, \%$
$4540 \pm 1620$	100	10	1,7908	$1,77_2 \pm 0,02_0$	$3,4_5 \pm 0,3_0$ ( $\Delta C_{B, \text{изм}} = 8,7\%$ отн.)	$3450 \pm 300$	24
			1,7515				
			1,7744				

**Иванов Павел Игоревич**, инженер Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

**Хорошилов Алексей Владимирович**, к.х.н., директор Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Гарипова Ляйсан Халиловна**, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Маковеева Ксения Александровна**, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

### Литература

1. Khoroshilov A.V., Lizunov A.V., Stepanov A.V., Cherednichenko S.A. Thermal dissociation of the complex  $\text{BF}_3 \cdot \text{D}$  and boron isotope separation in the system  $\text{BF}_3\text{-BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$  // Radiochemistry. 2009. V. 51. № 4. P. 400–402.
2. Хорошилов А.В., Сизов А.П., Мошняга А.В. Разделение изотопов бора методом химического обмена в горизонтальной роторной колонне // Перспективные материалы. 2013. № 14. С. 395-398.
3. Khoroshilov A.V., Sizov A.P. Isotope Separation in the Horizontal Rotating Columns // 7<sup>th</sup> International Conference on Isotopes. 4-8 September, 2011, Moscow. The collection of abstracts. 2011. 46 p.
4. Хорошилов А.В., Иванов П.И. Исследование процесса экстракции борной кислоты трибутилфосфатом // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 59-61.
5. Хорошилов А.В., Степанов А.В., Павлов В.И., Семенов Н.А. Определение микроконцентраций бора в органических соединениях при концентрировании  $^{10}\text{B}$  для атомной техники и ядерной медицины // Микроэлементы в медицине. 2010. Т. 11. № 3-4. С. 84-89.
6. Хорошилов А.В., Силакова Е.Л., Иванов П. И. Определение изотопного состава бора в борной кислоте методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 56-58.
7. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора //М.: Наука. 1964. 284 с.

*Ivanov Pavel Igorevich, Khoroshilov Aleksei Vladimirovich\*, Garipova Laisan Khalilovna, Makoveeva Ksenia Aleksandrovna,*

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

\* e-mail: ckp@muctr.ru

## CONTROL OF MICRO BORON CONTENT IN THE CHEMICAL ISOTOPE EXCHANGE BY OPTICAL SPECTROSCOPY

### Abstract

Applied to the separation of boron isotopes by chemical isotope exchange proposed method of optical spectroscopy for monitoring of flow reflux process, that is, to determine the residual (micro) a boron content in the organic liquid in the range of 0,1-5 ppm

**Key words:** chemical isotope exchange, boron isotope separation, control of flow reflux, micro content of boron, method of determination.

УДК 66.096.3 + 66.974.434: 543.42

П. И. Иванов, А. В. Хорошилов\*, К. А. Маковеева, Л. Х. Гарипова

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: ckr@muctr.ru

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕЙТЕРИЯ В ХЛОРОФОРМЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

ИК спектроскопией с использованием метода НПВО определены значения оптической плотности растворов, приготовленных на основе обычного  $\text{CHCl}_3$  и дейтерированного  $\text{CDCl}_3$  хлороформа. На основании результатов измерений получена градуировочная зависимость для определения концентрации дейтерия в хлороформе в широком интервале концентрации D – от природного уровня до 99,8 % ат., что может быть использовано для экспресс-анализа хлороформа в ходе получения  $\text{CDCl}_3$ , например, методом химического изотопного обмена.

**Ключевые слова:** протий, дейтерий, хлороформ, дейтерохлороформ, ИК спектроскопия, метод НПВО, определение концентрации дейтерия в хлороформе.

В процессах химического изотопного обмена, используемых, например, для получения меченых химических соединений [1, 2], особое место занимает метод определения изотопного состава продуктов изотопного замещения, включая контроль прохождения процесса.

Естественно, что к методу изотопного анализа предъявляются определенные требования, включающие возможность использования относительно малых количеств анализа, экспрессность анализа, диапазон применимости и, разумеется, точность. Как правило, выполнение всей совокупности требований ведет к удорожанию аналитической процедуры и для рутинного изотопного анализа разрабатываются все более простые с точки зрения исполнения методы. К числу таких методов принадлежит инфракрасная (ИК) спектроскопия.

Работа посвящена разработке ИК-спектрального определения концентрации дейтерия в хлороформе с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), когда интенсивность поглощения не зависит от толщины слоя образца в отличие от общепринятых методов исследования на просвет [3, с. 175]. Исследования выполнены с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific, США) с приставкой НПВО Specac (Silver Gate Evolution, США) с кристаллом  $\text{ZnSe}$  в средней ИК области ( $4000\text{--}500$ )  $\text{см}^{-1}$ .

Для исследований использован как дейтерированный хлороформ  $\text{CDCl}_3$  производства ООО «Лайн Кемикал» с содержанием дейтерия 99,8 % ат. и содержанием примесей воды и четыреххлористого углерода по 0,01 % мас. (плотность  $1,503 \text{ г/см}^3$ ; температура кипения  $60,9^\circ\text{C}$ ), так и обычный (протиевый, с природным изотопным составом водорода)  $\text{CHCl}_3$  квалификации ХЧ по ТУ 2631-066-4449179-001 (поставщик «Лабтех»).

По данным [4] в спектре хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ) присутствует интенсивная полоса поглощения С-Н связи с волновым числом  $\nu = 1219,7 \text{ см}^{-1}$  для газообразного хлороформа или, в общем случае,  $\nu = 1220 \pm (1\text{--}3) \text{ см}^{-1}$ , соответствующая изгибным колебаниям этой связи. Для дейтерохлороформа ( $\text{CDCl}_3$ ) аналогичная полоса поглощения (для связи С-D), соответствует волновому числу  $\nu = 913,9 \text{ см}^{-1}$  или  $914 \pm (1\text{--}3) \text{ см}^{-1}$  [5]. Предварительно полученные спектры протиевого и дейтерированного хлороформов по методике, изложенной далее, показали удовлетворительное соответствие вышеприведенным данным: в первом случае максимум полосы поглощения приходится на  $\nu = 1215 \text{ см}^{-1}$ ; во втором – на  $\nu = 906 \text{ см}^{-1}$ , причем интенсивность полосы во втором случае существенно выше.

В основной серии измерений, используя оба изотополога хлороформа, объемным методом приготовлена серия растворов с различной концентрацией D, изменявшейся от 5 до 90 % ат. Аликвоту каждого из приготовленных растворов, а также исходных разновидностей хлороформа, последовательно наносили на поверхность кристалла селенида цинка приставки НПВО и измеряли ИК-спектр каждой жидкости при кратности сканирования (число заданных спектров пробы)  $n = 32$  (значение выбрано по результатам предварительных измерений при разном значении  $n$  – рис. 1, когда отклонение от среднего значения относительной оптической плотности ( $A_{\text{C-D}}/A_{\text{C-H}}$ ) становится минимальным). При этом, учитывая относительно низкую температуру кипения хлороформа и малое значение его энтальпии испарения, пробу жидкости наносили на кристалл 3–5 раз порциями по 10 мкл в процессе измерения спектра во избежание высыхания поверхности кристалла. Описанную процедуру повторяли трехкратно для каждой из исследованных жидкостей.

Для иллюстрации изменения оптической плотности  $A$  в спектре хлороформа на рис. 2 приведены значения последней для нескольких растворов с концентрацией D (0 – 50) % ат., а также для  $\text{CDCl}_3$  (99,8 % ат.). Как следует из рис. 2, изменение концентрации дейтерия удовлетворительно коррелируется с оптической плотностью. Необходимо отметить, что изменение оптической плотности для связи С-Н при волновом числе  $\nu = 1215 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с данными на рис. 2 носит антибатный характер, но практическое использование этой полосы для построения градуировочной зависимости, скорее всего, из-за существенно меньшей интенсивности будет характеризоваться более высокой погрешностью измерений.

По результатам выполненных измерений построена градуировочная зависимость, отражающая изменение концентрации дейтерия в хлороформе в зависимости от оптической плотности  $A$  при волновом числе  $\nu = 906 \text{ см}^{-1}$  (связь С-D в хлороформе), и представленная на рис. 3. Зависимость аппроксимируется прямой линии вида:

$$C_D, \% \text{ ат.} = (91,34 \pm 0,1_0) \times A \quad (1)$$

с довольно высоким значением коэффициента корреляции  $R = 0,9916$  ( $R^2 = 0,9832$ ), не смотря на практически весь возможный диапазон изменения концентрации дейтерия (поправка на природную

концентрацию дейтерия в хлороформе не учитывалась). Как следует из рис. 3, для нескольких значений концентрации дейтерия в хлороформе наблюдается довольно большая ошибка в измерении оптической плотности, достигающая (15 – 30) % отн., и, соответственно, приводящая к существенной погрешности измерения концентрации D, равной, например, для ее 30 %-го значения  $\Delta C_D = \pm 8 \% \text{ ат.}$  Возможно, это обусловлено недостаточным числом параллельных измерений или, что наиболее вероятно, нерегулярностью нанесения в процессе измерений дополнительного объема жидкости на кристалл  $\text{ZnSe}$  НПВО, что отсутствует при измерениях на просвет, как, например, в работе [6].

Тем не менее, выполненные исследования показывают, что для определения концентрации D в хлороформе – время анализа одной пробы не более (1 - 1,5) мин, требуемый объем  $\approx 50 \text{ мкл}$ , пробоподготовка не требуется – ИК спектроскопия с использованием метода НПВО может быть вполне пригодна для экспрессного анализа растворов дейтеросодержащего хлороформа, например, в ходе процесса его получения методом химического изотопного обмена.

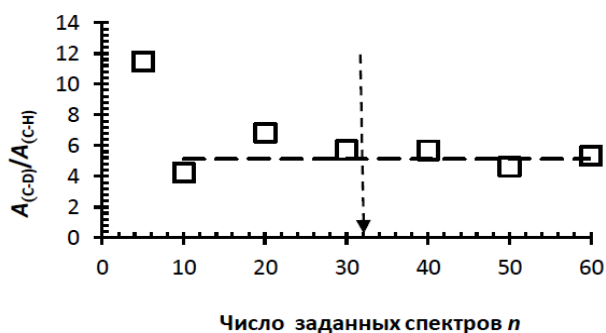


Рис. 1. К выбору числа сканирования спектра: отношение оптической плотности для связи С-D  $A_{\text{C-D}} (\nu = 906 \text{ см}^{-1})$  к аналогичной величине для связи С-Н  $A_{\text{C-H}} (\nu = 1215 \text{ см}^{-1})$  в хлороформе

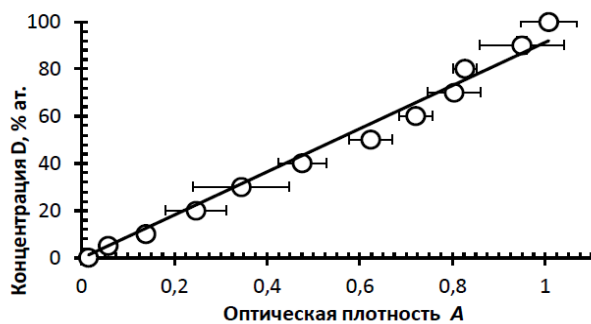


Рис. 3. Градуировочная зависимость для определения концентрации D в хлороформе на ИК-Фурье спектрометре методом НПВО

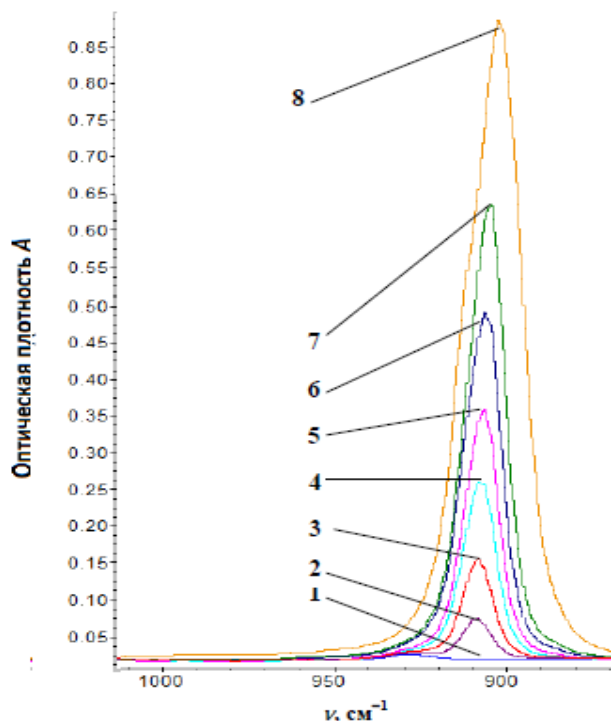


Рис. 2. Изменение оптической плотности при волновом числе  $\nu = 906 \text{ см}^{-1}$ , соответствующим колебаниям связи С-D, в зависимости от концентрации D (фрагмент спектра): 1 –  $\text{CHCl}_3$ ; 2 – 5 % ат.; 3 – 10 % ат.; 4 – 20 % ат.; 5 – 30 % ат.; 6 – 40 % ат.; 7 – 50 % ат.; 8 –  $\text{CDCl}_3$  (99,8 % ат.)

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

**Иванов Павел Игоревич**, инженер Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Хорошилов Алексей Владимирович**, к.х.н., директор Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Маковеева Ксения Александровна**, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

**Гарипова Ляйсан Халиловна**, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. /Под ред. В.Ю. Баранова //М.: Физматлит. 2000. Т. 2. С. 484-557.
2. Баженова М.А., Шалыгин В.А. Изотопный обмен водорода в двухфазной системе хлороформ-вода // Сб. тезисов докладов VIII Международной молодежной научной конференции Полярное сияние 2005. Ядерное будущее: безопасность, экономика и право. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://polar.mephi.ru/ru/conf/2005/4\\_perspektivy/4\\_bajenova.html](https://polar.mephi.ru/ru/conf/2005/4_perspektivy/4_bajenova.html) (дата обращения 01.06.2016).
3. Бёккер Ю. Спектроскопия /Пер. с нем. под ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой // М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
4. Vibrational and/or electronic energy levels [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67663&Units=SI&Mask=800#Electronic-Spec> (дата обращения: 17.03.2016).
5. Methane-d, trichloro-. Vibrational and/or electronic energy levels [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C865496&Units=SI&Mask=800> (дата обращения: 17.03.2016).
6. Глазунова В.С., Мосеев П.С., Чеботов А.Ю., Розенкевич М.Б. Определение содержания дейтерия в воде методом инфракрасной спектроскопии в широком диапазоне концентраций // Успехи в химии и химической технологии. - 2015. Т. 29. № 6. С. 48-49.

*Ivanov Pavel Igorevich, Khoroshilov Aleksei Vladimirovich\*, Makoveeva Ksenia Aleksandrovna, Garipova Laisan Khalilovna*

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

\* e-mail: ckr@muctr.ru

## THE DETERMINATION OF DEUTERIUM CONCENTRATION IN CHLOROFORM BY IR SPECTROSCOPY

### Abstract

By IR spectroscopy using FTIR method, the values of the optical density of the solutions prepared on the basis of normal  $\text{CHCl}_3$  and deuterated  $\text{CDCl}_3$  chloroform. The calibration dependence is obtained to determine the concentration of deuterium in chloroform ranging from natural level to 99.8 atomic % D based on the measurement results, that can be used for rapid analysis of chloroform  $\text{CDCl}_3$  under preparation, for example, by chemical isotope exchange.

**Key words:** deuterium, chloroform, deuteriochloroform, IR spectroscopy, FTIR method, determination of the deuterium concentration in chloroform.

УДК 621.039.322

А. Ю. Чеботов\*, М. Н. Соловьева, И. Л. Растунова

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\*email: a.u.chobotov@gmail.com

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД В КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ МЕМБРАННОГО ТИПА С ТРУБЧАТЫМИ МЕМБРАНАМИ

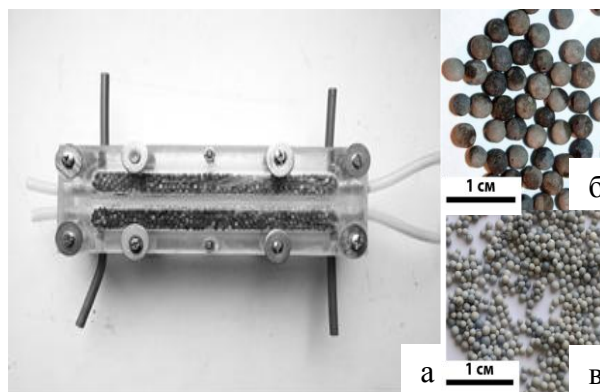
В работе представлены результаты сравнения экспериментальных характеристик массопереноса для контактного устройства мембранного типа новой конструкции, заполненного гидрофобным или гидрофильным катализатором. Также представлены результаты математического расчета коэффициента массопереноса и влияние конструктивных особенностей и свойств катализатора на эффективность процесса массопереноса в контактных устройствах мембранного типа.

**Ключевые слова:** контактное устройство мембранного типа (КУМТ), коэффициент массопередачи, детритизация, химический изотопный обмен (ХИО), система вода-водород.

Детритизация легкой воды и кондиционирование жидких тритийсодержащих легководных отходов с целью дальнейшего их захоронения является важной международной экологической задачей. Химический изотопный обмен (ХИО) в системе вода-водород с использованием гидрофобного катализатора по праву считается наиболее привлекательным методом для решения многих задач разделения изотопов водорода, в том числе и детритизация легководных отходов [1]. Однако при эксплуатации разделительных установок с гидрофобным катализатором возникает проблема, связанная с нарушением гидродинамических условий при контакте газа и жидкости в слое гидрофобного катализатора, что в условиях противотока приводит к уменьшению пропускной способности аппарата [1].

В РХТУ имени Д.И. Менделеева для осуществления процесса было разработано контактное устройство мембранного типа (КУМТ) [2]. В этих контактных устройствах поток жидкой воды отделен от находящегося в парогазовом пространстве катализатора с помощью мембраны, проницаемой для молекул воды. Такая организация потоков дает возможность использовать для реализации процесса ХИО не гидрофобные по своей природе катализаторы, а также снимает необходимость вертикального расположения разделительных элементов на основе мембранных контактных устройств, вследствие чего появляется перспектива создания компактных установок детритизации воды.

В настоящей работе предложена новая конструкция контактного модуля мембранного типа (КУМТ-ТМо-2) с использованием трубчатых мембран (рис. 1а), а также проведена серия экспериментов для подтверждения стабильно работы с использованием гидрофильного катализатора.



**Рис. 1. Контактное устройство мембранного типа с трубчатыми мембранами:**  
**а-внешний вид КУМТ-ТМо-2 с трубчатыми мембранами;**  
**б-гидрофильный платинированный катализатор ОПК-2 (носитель –  $\gamma$ -оксид алюминия, содержание платины 0,2 масс.%, размер гранул 2 мм); в-гидрофобный платинированный катализатор РХТУ-ЗСМ (носитель – сополимер стирола с дивинилбензолом, содержание платины 0,8 масс. %, размер гранул 0,8 мм)**

В КУМТ-ТМо-2 используется 12 мембран ТФ-4СК длиной 13 см, толщиной 150 мкм и суммарной площадью 0,0029 м<sup>2</sup>. КУМТ-ТМо-2 состоит из двух секций (по 6 мембран на секцию), с объемом 53,04 см<sup>3</sup> каждая. Объем жидкостного пространства на секцию равен 0,12 см<sup>3</sup>. Для заполнения КУМТ-ТМо-2 были выбраны гидрофобный катализатор РХТУ-ЗСМ и гидрофильный катализатор Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> типа ОПК-2.

Для сравнения работы КУМТ-ТМо-2 с использованием двух различных по природе катализаторов была проведена серия экспериментов на установке с независимыми потоками. В парогазовое пространство контактного устройства подается поток электролитического водорода с тритиевой меткой ( $\sim 10^{-6}$  Ки/кг), предварительно насыщенный парами воды, выходящей из жидкостного пространства контактного устройства, при температуре эксперимента. В противоток паро-водородной смеси подается поток воды природного

изотопного состава. Входящие потоки, а также само мембранное контактное устройство термостатируются при температуре эксперимента. Для анализа отбираются пробы выходящей воды, конденсат воды из выходящего потока водорода, а также пробы входящего и выходящего водорода, предварительно переведенные в форму воды в пламенной горелке.

По результатам эксперимента рассчитывали следующие массообменные характеристики КУМТ:

- число теоретических ступеней разделения ( $N$ ) осуществляли графоаналитическим способом по следующей формуле [3]:

$$N = \ln \frac{a_2}{a_1} / \ln \frac{\alpha}{\lambda} \quad (1)$$

где  $a_2$  и  $a_1$  – разность концентраций трития в водороде, лежащих на рабочей и равновесной линиях диаграммы Мак Кэба-Тиле, в сечениях подачи питающих потоков в контактное устройство ( $a_2 > a_1$ );  $\alpha$  – коэффициент разделения ХИО в системе протий-третий при рабочей температуре;  $\lambda$  – мольное отношение потоков водорода и воды;

- число единиц переноса ( $N_y$ ):

$$N_y = N \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \cdot \ln \frac{\alpha}{\lambda}; \quad (2)$$

- коэффициент массопередачи ( $K_{oy}$ ):

$$K_{oy} = \frac{G_{п-г} \cdot N_y}{S_M}, \quad (3)$$

где  $S_M$  – площадь мембраны в КУМТ;  $G_{п-г}$  – поток паро-водородной смеси рассчитанный теоретически для полного насыщения потока водорода парами воды при температуре эксперимента

Эксперименты проводились при различных потоках водорода ( $G_{H_2}$ ), при соотношении потоков водорода и воды  $\lambda=1$ , температуре  $T=333K$  и давлении  $P = 0,1$  МПа. Результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1. Массообменные характеристики КУМТ-ТМо-2 при использовании различных катализаторов**

Катализатор	$G_{H_2}$ , нл/ч	$N$	$N_y$	$K_{oy} \times 10^3$ , м/с	$\Delta p$ , мм. H <sub>2</sub> O
ОПК-2 (Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	20	0,62	1,28	3,2	179
	40	0,34	0,70	5,4	189
	60	0,52	1,05	8,0	192
	80	0,41	0,84	9,5	218
	100	0,40	0,82	10,1	280
РХТУ-3СМ (Pt/СДВБ)	20	0,60	1,22	4,2	221
	40	0,52	1,07	6,7	278
	60	0,44	0,90	8,2	311
	80	0,42	0,86	10,0	394
	100	0,34	0,71	10,4	385

Из приведенных данных видно, что коэффициенты массопередачи для КУМТ-ТМо-2 в пределах точности совпадают, из чего можно сделать предположение о стабильной работе гидрофильного катализатора в КУМТ данной конструкции. При этом следует отметить повышение гидравлического сопротивления КУМТ-ТМо-2 приблизительно на 40 % при использовании более мелкого гидрофобного катализатора.

Для более детального изучения влияния катализатора были получены зависимости сопротивления массопереносу от потока водорода с использованием алгоритма расчёта, основанного на уравнении аддитивности сопротивлений массопереносу, разработанного для КУМТ с использованием плоских мембран и гидрофобного катализатора, имеющего следующий вид [4]:

$$\frac{1}{K_{oy}^{расч}} = \frac{1}{\beta_{п-г}} + \frac{1}{\lambda' \cdot \beta_{п}} + \frac{1}{\beta_{пп}} + \frac{1}{\beta_{м}} + \frac{1}{\beta_{MD}} \quad (4)$$

где  $\beta_{п-г}$  – коэффициент массоотдачи в ядре парогазового потока (м/с);  $\beta_{п}$  – коэффициент массоотдачи в порах катализатора (м/с);  $\beta_{м}$  – коэффициент массоотдачи, учитывающий перенос воды с поверхности мембраны в парогазовый поток в ламинарном приграничном слое вблизи мембраны (м/с);  $\beta_{пп}$  – коэффициент продольного перемешивания, учитывающий отклонение от модели идеального вытеснения (м/с);  $\beta_{MD}$  – коэффициент массоотдачи, учитывающий диффузию молекул воды в теле мембраны (м/с);  $\square \square$  – мольное отношение потоков пар-водород, учитывающее концентрацию пара при различных температуре и давлении.

Полученные расчётные значения приведены в таблице 2.

Видно, что экспериментальные значения коэффициентов массопередачи  $K_{oy}$  для КУМТ-ТМо-2 согласуются с расчетными значениями, что подтверждает применимость данного метода расчета для различных конструкций КУМТ. Также из представленных данных видно, что коэффициент массоотдачи в порах катализатора имеет значения значительно выше, чем остальные коэффициенты массоотдачи, из чего можно сделать вывод, что при используемой конструкции КУМТ-ТМо-2 катализатор не вносит ощутимый вклад в сопротивление массопередачи. Лимитирующим для такой конструкции являются коэффициент массоотдачи, коэффициент продольного перемешивания и коэффициент массоотдачи, учитывающий перенос воды с поверхности мембраны в парогазовый поток в ламинарном приграничном слое.



Таблица 2. Расчётные значения коэффициентов массоотдачи для КУМТ-ТМо-2.

Поток водорода $G_{H_2}$ , нл/ч	$\beta_{n-2}$ , м/с	$\beta_n$ , м/с	$\beta_{m1}$ , м/с	$\beta_m$ , м/с	$\beta_{MD}$ , м/с	$K_{oy}^{расч} \cdot 10^3$ м/с
20	0,0581	0,1316	0,0150	0,0145	0,0318	4,7
40	0,0805	0,1316	0,0350	0,0253	0,0318	7,2
60	0,0974	0,1316	0,0574	0,0351	0,0318	8,7
80	0,1115	0,1316	0,0815	0,0442	0,0318	9,7
100	0,1238	0,1316	0,1070	0,0529	0,0318	10,5

**Чеботов Александр Юрьевич**, аспирант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Соловьёва Мария Николаевна**, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Растунова Ирина Леонидовна**, к.т.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
2. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2375107 Рос. Федерации. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.
3. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Райтман А.А., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
4. Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Расчет массообменных характеристик химического изотопного обмена водорода с водой в мембранных контактных устройствах // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6 (146). С. 66-69.

*Chobotov Alexander Yurievich\**, *Solovyeva Maria Nikolaevna*, *Rastunova Irina Leonidovna*

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

\*e-mail: a.u.chobotov@gmail.com

## RESEARCH APPLICATIONS HYDROPHILIC CATALYST FOR THE WATER-HYDROGEN SYSTEM IN CONTACT MEMBRANE DEVICES WITH TUBULAR MEMBRANE

### Abstract

The work presents result of a comparison of experimental mass transfer characteristics for the membrane contact device a new design, filled with hydrophobic or hydrophilic catalyst. Results of mathematical calculation of mass transfer coefficient is also presented. The effect of design features and properties of the catalyst on the efficiency of the mass transfer process in the contact devices of the membrane type.

**Key words:** contact device membrane type, mass transfer coefficient, detritization, chemical isotope exchange, the water-hydrogen system.



УДК 62-622

Н. А. Иванова\*, И. В. Рябов, М.А. Морозова

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: ivanovana.1989@mail.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРОФОБНОГО Pt-КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

Наиболее безопасным считается беспламенное окисление водорода кислородом (или воздухом) в каталитических контактных аппаратах, причем к используемым катализаторам предъявляются высокие требования. В настоящей работе были определены основные физико-химические характеристики катализатора низкотемпературного окисления водорода, такие как гидрофобность (значение краевого угла смачивания не менее  $110^{\circ}$ ) и термостабильность (более 573 К). Полученная константа активности составила  $5-7 \text{ с}^{-1}$  и сравнима с другими образцами, используемыми для реакции окисления водорода. Последний блок экспериментов связан с испытаниями работоспособности катализатора в низкотемпературном каталитическом конверторе водорода.

**Ключевые слова:** окисление водорода, каталитический конвертор, катализатор.

Идея беспламенного окисления водорода в низкотемпературном конверторе на гидрофобном катализаторе с одновременным снятием выделяемой теплоты за счет прямого контакта с водой в реакционном объеме была изложена в [1]. В России наилучшие результаты были получены при использовании катализаторов типа Pt/СДВБ. Но исследования [1] показали, что в процессе работы происходит термическая деструкция зерен и падение активности катализатора. Надежность конвертора падает, как и срок эксплуатации.

В настоящее время разрабатывается новый тип катализаторов для реакции окисления водорода на основе оксида алюминия, наиболее подходящего неорганического носителя для металлов платиновой группы. Из всех модификаций оксидов алюминия наибольший интерес представляет  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обладающий достаточно большой удельной поверхностью ( $200 - 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [2] и относительно стабильный в интервале температур до  $500 - 600^{\circ}\text{C}$ . Катализаторы группы Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают каталитической активностью, схожей с катализаторами группы Pt/СДВБ. Однако оксид алюминия по своей природе является гидрофильным, поэтому для использования его в качестве носителя в процессе низкотемпературного окисления водорода необходима его

гидрофобизация. В качестве гидрофобизатора в данном случае применяются низко- и высокомолекулярные кремнийорганические соединения. Основные характеристики исследуемого катализатора представлены в таблице 1.

Учитывая высокий тепловой эффект реакции окисления и наличие жидкой воды в реакционном объеме конвертора, важнейшей характеристикой используемых катализаторов является термостабильность гидрофобного покрытия, предохраняющего активные центры от смачивания. Поэтому предварительные испытания образцов катализатора проводились с целью определения стабильности гидрофобных свойств после длительного воздействия высоких температур. Последовательность эксперимента представлена на рисунке 1. Первоначально были определены значения углов смачивания ( $\Theta_0$ ) для образцов при комнатной температуре. Затем проводилось прокалывание образцов при температуре (Т) в течение часа, после определялось текущее значение  $\Theta$ . Прокалывание в течение 10 часов без потери гидрофобных свойств ( $\Theta = \Theta_0$ ) считалось показателем термостабильности гидрофобного покрытия. Потеря гидрофобных свойств после прокалывания характеризовалась  $\Theta < 90^{\circ}$ .

**Таблица 1. Основные физико-химические характеристики исследуемого катализатора.**

образец	носитель	гидрофобизатор	марка гидрофобизатора	форма, размер	Суд., $\text{м}^2/\text{г}$	$\gamma$ , $\text{г}/\text{см}^3$	пористость, %	активный металл, масс. %
НПТК	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	силан-силоксановая эмульсия (ПДМС)	Типром К, Россия	цилиндры $2,8 \times 3,0$ мм	240 - 260	0,75	40	0,5 Pt
НППС			Isomat PS-20, Греция					

При значениях  $90^\circ < \Theta \leq \Theta_0$  наблюдалась частичная потеря гидрофобных свойств. Измерение всех краевых углов ( $\Theta$ ) проводилось на колориметре КМ-6 по стандартной методике [3]. Испытания проводились в интервале температур 473-673К. Полученные результаты представлены в таблице 2.

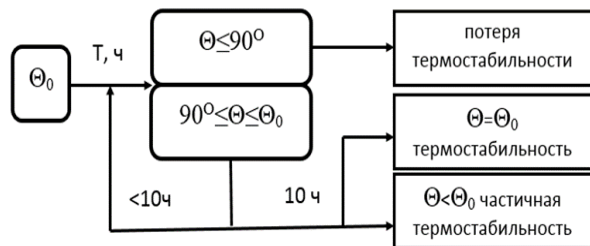


Рис. 1. Последовательность проведения эксперимента по определению термостабильности гидрофобного покрытия образцов катализатора.

Из представленных данных видно, что образец катализатора НППС проявляет более выраженные гидрофобные свойства ( $\Theta=150^\circ$ ), причем термостабильность данного покрытия сохраняется вплоть до 623К. Напротив, образец НПТК при температуре 623К проявляет гидрофильные свойства, что связано с разрушением гидрофобизирующего покрытия. В процессе эксплуатации это приведет к смачиванию активных центров катализатора, значительному снижению работоспособности и падению эффективности окисления. Необходимо отметить, что термостабильность исследуемых образцов значительно выше, чем для катализаторов типа Pt/СДВБ (деформация носителя происходит уже при 403К).

Таблица 2. Определение термостабильности гидрофобного покрытия образцов катализатора.

образец	Т, К				
	293	473	573	623	673
НПТК	$\tau$ , ч	>10	>10	1	-
	$\Theta$ , °	110	110	110	<90
НППС	$\tau$ , ч	>10	>10	>10	2
	$\Theta$ , °	150	150	150	120

Далее была определена каталитическая активность образцов по отношению к реакции окисления водорода. Определение каталитической активности проводилось в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода в «сухой» (жидкая вода отсутствует в реакционном объеме аппарата) горелке. Полученные результаты представлены в таблице 3. Каталитическая активность исследуемых образцов сравнима или выше, чем для катализаторов типа Pt/СДВБ. Максимальную активность  $7 \text{ с}^{-1}$  проявляют образцы НПТК.

Таблица 3. Определение каталитической активности образцов катализатора.

образец	$K_{\Theta}, \text{с}^{-1}$ ( $L_{\text{возд}}=33,3 \text{ л/мин}; T=333\text{К};$ $V_{\text{кат}}=20\text{мл}; \tau_{\text{к}}=0,03\text{с}$ )	
	$C_{\text{H}_2}=300 \text{ ppm}$	$C_{\text{H}_2}=600 \text{ ppm}$
	НПТК	$7,0 \pm 0,5$
НППС	$4,5 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$
Pt/СДВБ	$6,0 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,5$

Последний блок экспериментов связан с испытаниями катализатора в низкотемпературном конверторе водорода, который представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром  $54 \times 2 \text{ мм}$  и высотой 30 см. Внутри конвертора по всей его длине расположен карман для термопары, который позволяет измерять распределение температуры по высоте конвертора в любой заданной точке. Реактор заполнен смесью гидрофильной спирально-призматической насадки  $2 \times 2 \times 0,2 \text{ мм}$  и платинового гидрофобного катализатора НПТК (всего  $100 \text{ см}^3$ ) в соотношении 4:1. Опытным путем была установлена необходимость предварительного прогрева конвертора до  $50^\circ\text{C}$  и поддержания температуры входящего потока орошающей воды в диапазоне  $52 - 55^\circ\text{C}$  (поток орошающей воды  $11 \text{ л/ч}$ ).

Зависимость, представленная на рис. 2, подтверждает работоспособность исследуемого катализатора. Так как реакция окисления водорода эндотермическая, то распределение температуры является косвенным показателем водородной нагрузки на катализатор. Из графика видно, что основная нагрузка приходится на верхние 10-15 см насадочно-каталитического слоя, причем с увеличением потока водорода растягивается температурная зона реакции. Узкая зона окисления связана с высокой активностью исследуемого катализатора.

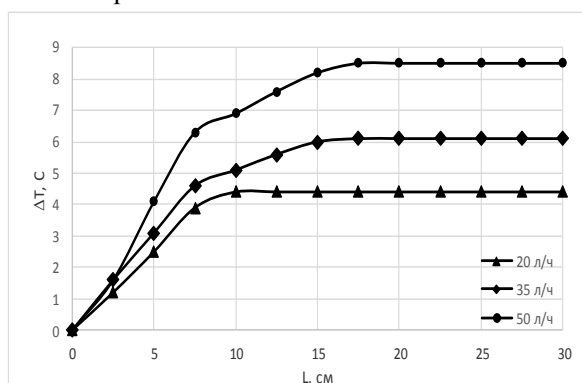


Рис. 2. Распределение температуры по высоте конвертора в зависимости от потока водорода.

Исследуемый катализатор по ряду параметров превосходит применяемый ранее в реакции низкотемпературного окисления водорода катализатор Pt/СДВБ. Учитывая высокую активность и работоспособность в каталитическом конверторе, образцы катализатора НПТК, как и НППС, могут успешно применяться в процессе низкотемпературного окисления водорода.

*Иванова Наталия Анатольевна аспирантка кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Рябов Игорь Владимирович студент 6 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Морозова Мария Алексеевна студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

### Литература

1. Низкотемпературное каталитическое окисление водорода в стехиометрической смеси с кислородом в конверторе на основе гидрофобного катализатора, Н.А. Иванова, И.А. Ничипорук, Ю.С. Пак, Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – том XXVIII. – с.128 – 130.
2. ГОСТ 8136-85 Оксид алюминия активный. Технические условия.
3. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение, Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко, Успехи химии – 2008 – 77(7) – с. 619-638.

*Ivanova Nataliya Anato'levna\*, Ryabov Igor' Vladimirovich, Morozova Mariya Alekseevna.*

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

\* e-mail: ivanovana.1989@mail.ru

## STUDY OF THE MAIN PROPERTIES HYDROPHOBIC PT-CATALYST OF LOW-TEMPERATURE HYDROGEN COMBUSTION

### Abstract

Hydrogen combustion is one of most important problem in the nuclear and hydrogen energy. Its more save and sure solution is the flameless hydrogen combustion in oxygen (or air) in catalytic recombiners. High performance requirements are imposed of catalysts using. This paper deals with the study of the main properties hydrophobic PT-catalyst of low-temperature hydrogen combustion. The obtained catalytic activity was 5-7 s<sup>-1</sup>. This value is similar from other catalysts such as Pt/SDVB. The last block of experiments related to testing catalyst performance in a low-temperature hydrogen recombiner.

**Key words:** catalyst, hydrogen combustion, recombiner.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

А. А. Одинцов\*, М. С. Шепелева, О. А. Боева

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: AlexanderOdintsov@yandex.ru

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА РАЗМЕРОМ 14.4 НМ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ**

В работе синтезированы композитные каталитические системы на основе наночастиц золота размером 14.4 нм. Изучена адсорбция водорода и каталитические свойства наночастиц в реакции низкотемпературной орто-пара конверсии протия. Выявлено влияние внешнего магнитного поля на адсорбционные и каталитические свойства наночастиц золота.

**Ключевые слова:** наночастицы золота, низкотемпературная орто-пара конверсия протия, адсорбция водорода, каталитическая активность, магнитное поле.

Изучение каталитических свойств наночастиц благородных металлов в различных реакциях [1, 2] как никогда актуально в настоящее время. В ряде последних работ [3, 4] показано, что наночастицы золота способны адсорбировать водород в широком диапазоне температур (от 77 К до 298 К), что согласуется с теоретическими расчётами и моделированием процесса в работе [5]. В работе [3] показано, что наночастицы золота, нанесённые на оксид алюминия, проявляют каталитическую активность в реакции дейтериеводородного обмена. Причём для данной реакции на наночастицах золота наблюдается ярко выраженный положительный размерный эффект.

В настоящей работе изучены свойства композитной каталитической системы на основе наночастиц золота размером 14.4 нм, нанесённых на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в отношении реакции орто-пара конверсии водорода.

Наночастицы золота получены восстановлением ионов  $\text{AuCl}_4^-$  цитрат-ионами по методике Туркевича [6].

Процесс синтеза и нанесения наночастиц на носитель контролировался на спектрофотометрах Varian Cary 100 Scan UV-Vis и Hitachi U-3010.

Размеры и форма наночастиц золота определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1). Показано, что наночастицы золота обладают сферической формой и преобладающий размер составил  $14.4 \pm 2.2$  нм.

Адсорбция водорода на наночастицах золота проводилась объёмным статическим методом в области давлений от 0.01 до 0.2 торр при температуре 77 К. Эксперименты показали, что весь адсорбированный водород на поверхности наночастиц золота слабо связан и легко удаляется откачкой при температуре адсорбции. Рассчитанное значение энтальпии адсорбции составило -5,4 кДж/моль.

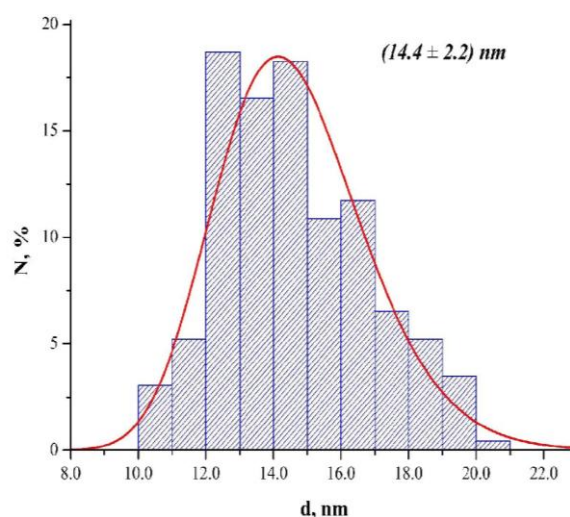
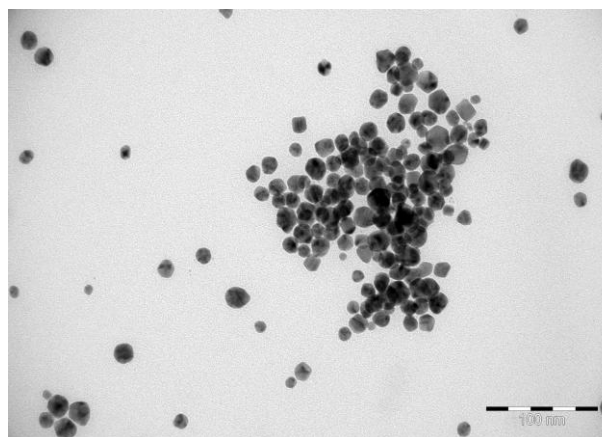


Рис. 1. ПЭМ изображение наночастиц золота и гистограмма распределения частиц по размерам

Величина активной поверхности каталитической системы рассчитывалась по формуле:

$$S_H = 2n_m \sigma_{Au} N_A, \quad (1)$$

где  $n_m$  – количество адсорбированного водорода, соответствующее плато на изотерме адсорбции;  $\sigma_{Au}$  – средняя площадь, занимаемая одним поверхностным атомом золота, на котором адсорбировался атом водорода;  $N_A$  – число Авогадро. Коэффициент «2» в формуле предполагает диссоциацию водорода при его адсорбции.

Каталитические исследования проводились в стеклянной высоковакуумной установке, в статических условиях без циркуляции газа при рабочем давлении водорода 0.5 торр и температуре 77 К.

Анализ газовой смеси осуществлялся непрерывно методом теплопроводности, основанном на различной ротационной теплоёмкости молекул о-Н и п-Н при низких температурах, с помощью двух ячеек теплопроводности. Рабочая ячейка является частью реакционного объёма, а ячейка сравнения заполнена смесью исходного состава. Объёмы обеих ячеек равны, находятся в идентичных условиях и включены в схему моста Уитстона. Спецификой данной измерительной системы является высокая чувствительность к изменению давления в системе и к составу газовой смеси.

Величина удельной каталитической активности рассчитывалась по формуле:

$$K_{уд} = k_0 N_T / S_H, \quad (2)$$

где  $k_0$  – константа скорости реакции первого порядка;  $N_T$  – число молекул, находящихся в реакционном объёме при данной температуре;  $S_H$  – величина активной поверхности.

Наночастицы золота размером 14.4 нм проявили высокую каталитическую активность в реакции низкотемпературной орто-пара конверсии противя, значение удельной каталитической активности  $K_{уд}$  при температуре 77 К составила  $5.0 \cdot 10^{14}$  молекул/(с·см<sup>2</sup>).

Важно отметить, что  $K_{уд}$  в реакции орто-пара конверсии противя на несколько порядков выше значения удельной каталитической активности наночастиц золота близкого размера в реакции  $H_2$ - $D_2$  обмена [3], что может быть объяснено различными механизмами протекания двух реакций. Реакция орто-пара конверсии противя может протекать либо по химическому механизму, либо по магнитному [7]. В данном случае конверсия вероятнее всего протекает по магнитному механизму.

Для подтверждения предположения о протекании реакции орто-пара конверсии противя на

наночастицах золота по магнитному механизму проведены эксперименты по изучению влияния внешнего магнитного поля на адсорбционные и каталитические свойства наночастиц.

В качестве источника магнитного поля использовались постоянные неодимовые магниты, которые помещались непосредственно под реактор так, чтобы весь образец катализатора находился в магнитном поле.

Величина магнитного поля измерялась тесламером на основе датчиков холла (Solid State Hall-effect Sensors SS49E и SS490).

В работе показано, что при наложении магнитного поля величиной 0.5 Тл происходит обратимая перестройка поверхности каталитической системы, что приводит к увеличению активной поверхности на 20 % (рис. 2). Причём, при снятии внешнего магнитного поля поверхность каталитической системы приходит в исходное состояние. Подобные явления описаны в работах [8, 9], однако они происходят под действием мощных магнитных импульсов, а величина полей на несколько порядков выше, чем в настоящей работе.

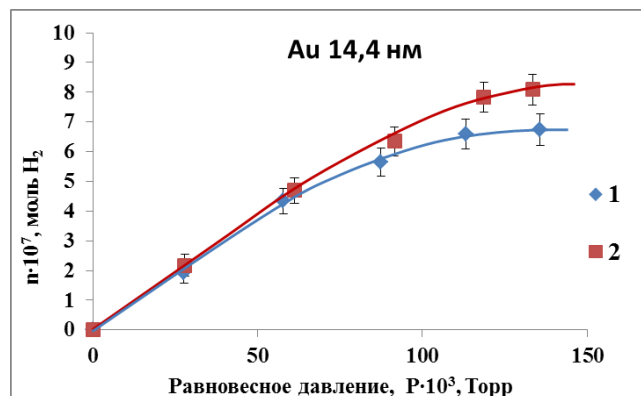


Рис. 2. Изотермы адсорбции водорода на наночастицах золота в отсутствие внешнего магнитного поля (1) и под действием магнитного поля величиной 0.5 Тл (2) при температуре 77 К

Наложение внешнего магнитного поля величиной 0.5 Тл также оказало влияние на скорость протекания реакции орто-пара конверсии противя.

Исследования показали, что при наложении магнитного поля скорость реакции возрастает на 70 %, а значение удельной каталитической активности, отнесённое к величине активной поверхности, на 34 %.

Адсорбционные и кинетические параметры представлены в табл. 1.

Таблица 1. Адсорбционные и кинетические параметры

Внешнее магнитное поле, Тл	$k_0, c^{-1}$	$S_a, cm^2$	$K_{уд}^{cp},$ молекул/(см <sup>2</sup> ·с)	$K_{уд}^{0.5 Тл}/K_{уд}^{0 Тл}$	$k_0^{0.5 Тл}/k_0^{0 Тл}$
0	$4.8 \cdot 10^{-2}$	530	$5.0 \cdot 10^{14}$	1.34	1.7
0.5	$8.1 \cdot 10^{-2}$	640	$6.7 \cdot 10^{14}$		

*Одинцов Александр Андреевич, ведущий инженер кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Шепелева Мария Сергеевна, студентка 5-го курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Боева Ольга Анатольевна, к.х.н., доцент, кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Николаев С. А., Голубина Е. В., Кустов Л. М., Тарасов А. Л., Ткаченко О. П. Активность Au-, Ni- и Au-Ni-катализаторов в реакциях паровой конверсии и окисления монооксида углерода // Кинетика и катализ. – 2014. – Том 55 – № 3. – с. 1-8.
2. Nikolaev S. A., Smirnov V. V. Selective hydrogenation of phenylacetylene on gold nanoparticles. // Gold Bulletin. – 2009. – V. 42. – № 3. – P. 182-189.
3. Boeva O. A., Ershov B. G., Zhavoronkova K. N., Odintsov A. A., Solovov R. D., Abkhalimov E. V., Evdokimenko N. D. Catalytic properties of gold nanoparticles in H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange and ortho-para hydrogen conversion // Doklady Physical Chemistry. – 2015. – V. 463. – Part 2. – P. 165-167.
4. Eveline Bus, Jeffrey T. Miller, Jeroen A. van Bokhoven. Hydrogen Chemisorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported gold catalysts // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 14581-14587.
5. Пичугина Д. А., Николаев С. А., Кузьменко Н. Е. Квантово-химическое моделирование адсорбционных и каталитических свойств наночастиц золота в кластерном подходе // Труды конференции: «Суперкомпьютерные дни в России 2015». – 2015. – Том 1482. – с. 556 – 567.
6. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // Discuss. Faraday Soc. 1951, 11, 55-75.
7. Жаворонкова К.Н. Низкотемпературный изотопный обмен в молекулярном водороде и орто-пара конверсия против на пленках металлов и интерметаллидов: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – 2009. - РХТУ. – Москва. – 292 с.
8. Ионова Е.А. Изменение структуры металлов под действием магнитного поля // Материалы конференции. Современные наукоемкие технологии №3. – 2010. – с. 11-12.
9. Анисович А. Г., Бислюк Л. В., Ажаронок В. В., Харьков В. А., Бевза В. Ф. Влияние частоты магнитного поля на изменение структуры чугуна // Литье и металлургия. – 2012. – 3 (67). – с. 152-156.

*Odintsov Alexander Andreevich\*, Shepeleva Mariya Sergeevna, Boeva Olga Anatol'evna*

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

\* e-mail: AlexanderOdintsov@yandex.ru

### CATALYTIC PROPERTIES OF GOLD NANOPARTICLES WITH A SIZE OF 14.4 NM IN LOW-TEMPERATURE ORTHO-PARA PROTIUM CONVERSION REACTION

#### Abstract

Composite catalytic systems on the basis of deposited gold nanoparticles with a size of 14.4 nm were synthesized. The adsorption properties and catalytic activity of nanoparticles in low-temperature ortho-para protium conversion reaction were studied. The influence of external magnetic field on the adsorption and catalytic properties was studied.

**Key words:** gold nanoparticles, low-temperature ortho-para protium conversion reaction, hydrogen adsorption, catalytic activity magnetic field.



УДК 541.15

К.С. Скрипкин<sup>1\*</sup>, К. Ранабхат<sup>1</sup>, В.Э. Касаткин<sup>2</sup>, А.А. Ревина<sup>2</sup><sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

\* e-mail: kirillscripkin@yandex.ru

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Fe, Ni И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Fe/Ni НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ**

Исследованы формирование и оптические свойства металлических FeNPs, NiNPs и биметаллических наночастиц Fe / Ni, полученных при радиоллизе в анаэробных условиях и на основе катионного химического восстановления в присутствии кислорода и кверцетина в обратномицеллярных растворах. Основная идея метода заключается в том, что за счет соответствующего контроля параметров синтеза возможно использование таких нанореакторов для получения индивидуальных частиц вплоть до наноуровня с новыми и специальными свойствами. Показана возможность получения покрытий, различных нанокомпозитов с аномальной каталитической и магнитная функциональная активностью.

**Ключевые слова:** наночастицы; обратномицеллярные растворы; бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия; кверцетин; сольватированный электрон.

**Синтез металлических наночастиц в обратномицеллярных растворах.**

Для радиационно-химического синтеза НЧ Fe использовали 0,3 М водный раствор соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , навеску которого в соответствии со значением  $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$  от 1.0 до 8.0 растворяли в 0,15 М растворе АОТ (бис(2-этилгексил) Na-сульфосукцинат в изооктане [1, с. 353-356; 2-3]. После барботирования гелием, с целью удаления кислорода, растворы облучали  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  (установка РХМ- $\gamma$ -20, доза 19,7 кГр при мощности - 0.08 Гр/с). В методе радиационно-химического (RadChem) синтеза восстановление ионов металлов происходит за счёт взаимодействия с короткоживущими частицами радиолиза воды:  $e_{\text{solv}}$ , H, R(i). Окислительная компонента, радикал OH, в присутствии изопропилового спирта переходит в окси-изопропильный радикал, который также участвует в реакциях восстановления ионов и формирования наночастиц металлов [1, с. 353-356].

В химическом синтезе восстановление ионов металлов и формирование НЧ происходит в *аэрированных* растворах  $\text{Me}^{n+}/\text{H}_2\text{O}/0.15\text{M}$  АОТ в изооктане в присутствии природного соединения флавоноида кверцетина (Qr) [2-3; 4, с.58-63]. При синтезе НЧ Ni использовали водный раствор 0,6 М  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$ . Растворы выдерживали при Ткомн. в течение 6 дней.

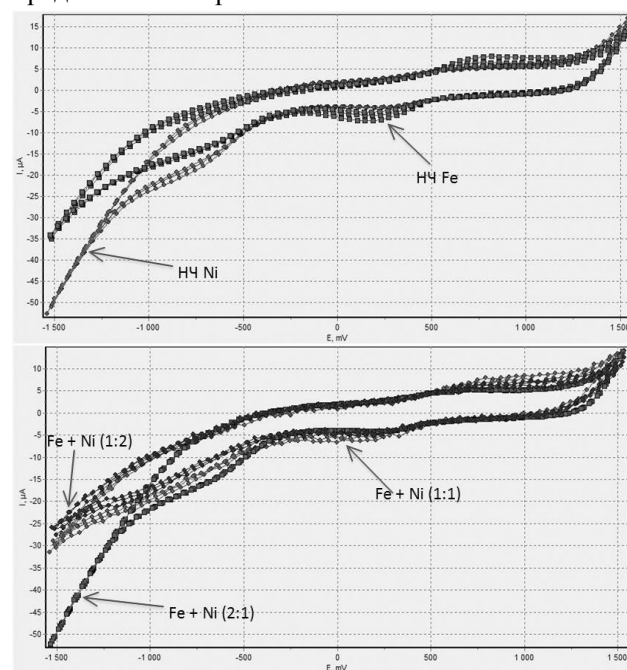
Химический синтез *биметаллических* НЧ Fe/Ni осуществлялся в аэробных условиях путем смешения водных растворов двух солей в 150мкМ растворе Qr в АОТ/изооктан. Были рассчитаны объемы, необходимые для получения растворов с  $\omega = 5.0$  при соотношении  $[\text{Fe}]/[\text{Ni}]$ : 1:1, 1:2 и 2:1.

Спектры оптического поглощения исходных растворов и образцов после синтеза НЧ регистрировали с помощью спектрофотометра "Hitachi U-3310" относительно раствора АОТ/изооктан при Ткомн. в присутствии воздуха.

Длина оптического пути кварцевой кюветы составляла 1.0 мм.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение**

Сравнение вольт-амперных характеристик (ВАХ): НЧ Fe, НЧ Ni и биметаллических НЧ Fe/Ni, измеренных на одноразовых «планарных» электродах (МГУ) в водном 0.5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при использовании потенциостата IPC-Pro MF, представлено на рис. 1.



**Рис. 1. Сравнение ВАХ: НЧ Fe, НЧ Ni – а) и биметаллических НЧ Fe/Ni – б).**

Как можно видеть, ВАХ НЧ металлов зависят от природы солей, а ВАХ биметаллических НЧ от соотношения металлов, что было ранее показано в [5, с.62-69; 6, с.30-32].

На рис.2 представлены спектры оптического поглощения моно- и биметаллических НЧ Fe/Ni Chem в ОМР ( $\omega=5.0$ ).

На представленных спектрах наибольшую интенсивность имеют полосы ОП с  $\lambda_{\text{max}}=290$  нм и  $\lambda_{\text{max}}=220$  нм, отвечающие НЧ Fe и НЧ Ni, соответственно [5, с.62-69]. На рис.2-г) представлен спектр биметаллических НЧ с соотношением Fe и Ni = 2:1, интенсивность основных полос которого выше чем в спектре НЧ Fe/Ni с меньшим содержанием железа (1:2). Однако, о различиях функциональной активности металлических и биметаллических НЧ и

нанокompозитов на их основе можно получить информацию только при изучении электро-каталитических характеристик наноструктур [6, с.30-32].

В заключении представим на рис.3 ВАХ нанокompозита на основе НЧ Fe и активированного угля.

Можно сделать вывод что наноматериал на основе предварительно радиационно - модифицированного угля из растительного сырья обладают более высокой электро-каталитической активностью.

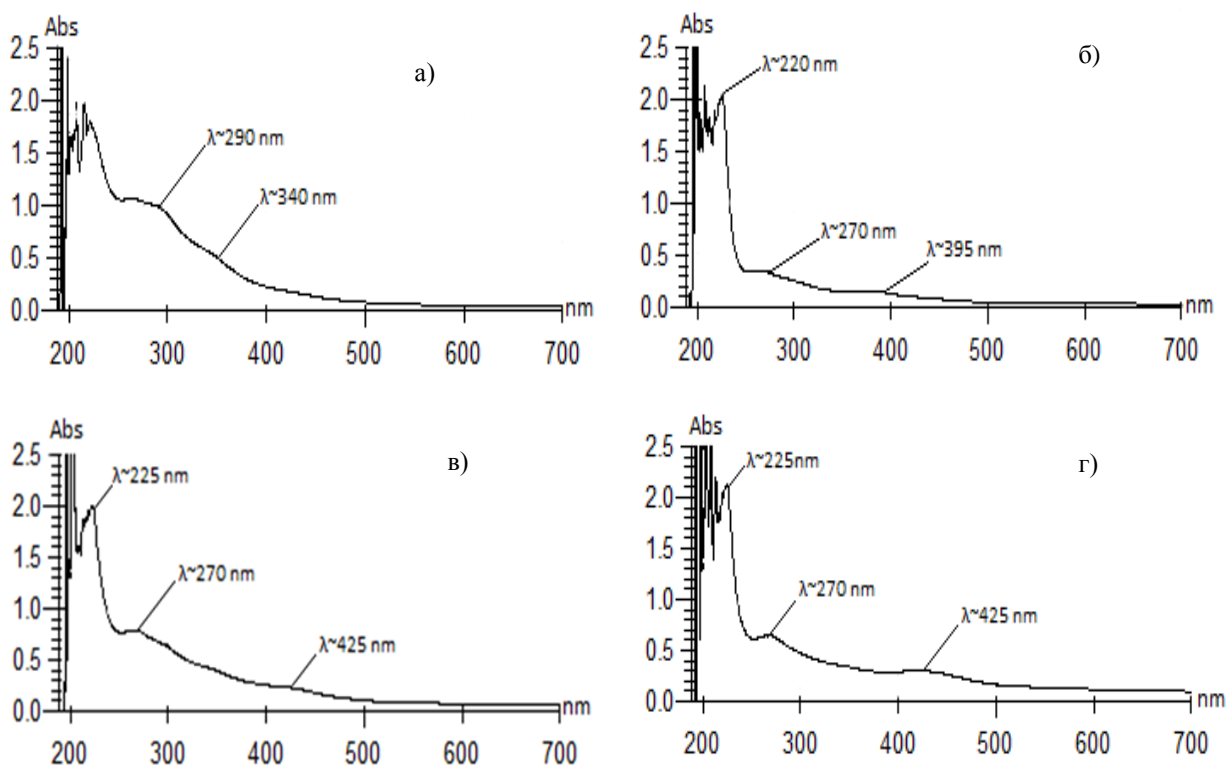


Рис. 2. Спектры поглощения моно- и биметаллических НЧ Chem в ОМР, с НЧ Fe – а), НЧ Ni – б), НЧ Fe/Ni (1:2) – в), НЧ Fe/Ni (2:1) – г).

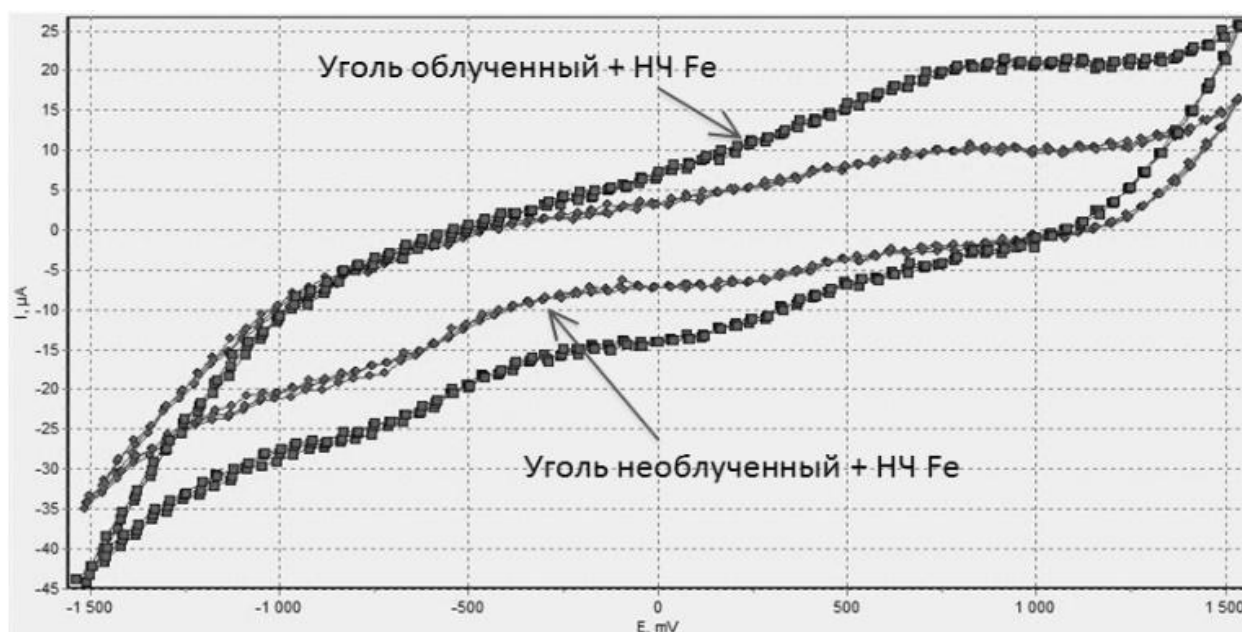


Рис. 3. ВАХ Fe и активированного угля



*Скрипкин Кирилл Сергеевич*, магистр кафедры кибернетики и мехатроники Российского университета дружбы народов, Россия, Москва.

*Ранабхат Киран*, аспирант кафедры кибернетики и мехатроники Российского университета дружбы народов, Россия, Москва.

*Касаткин Вадим Эдуардович*, к.х.н., начальник отдела технического обслуживания, учета и использования оборудования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва.

*Ревина Александра Анатольевна*, д.х.н., профессор Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва.

### Литература

1. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. Изучение влияния различных факторов на образование агрегатов Ag в обратных мицеллах под воздействием  $\gamma$ -излучения: журнал «Химия Высоких энергий», 1997. Т.31. № 5. с. 353-356.
2. Ревина А.А. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения: патент РФ №2312741. Бюл. №35. 20.12.2007.
3. Ревина А.А. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения: патент РФ №2322327. Бюл. №11. 20.04.2008.
4. Ревина А.А. Адсорбция и окислительные процессы в современных нано-технологиях// Физикохимия поверхности и защита материалов, 2009. Т. 45. № 1. с.58-63.
5. Ревина А.А., Лебедева М.В., Швецов А.А., Раков Э.Г. Электрокаталитические свойства углеродных материалов с наночастицами железа, полученными на основе реакции химического и радиационно-химического восстановления. // Нанотехнологии, наука и производство, 2013. № 1(22), с.62-69.
6. Щербатова Е.В., Чекмарь Д.В., Ревина А.А. Оптические и адсорбционные свойства наночастиц железа, полученных в обратных мицеллах методом химического и радиационно-химического восстановления ионов: журнал «Успехи в химии и химической технологии», Т. XXIX. 2015. № 6. с. 30-32.

*Scripkin Kirill Sergeyeovich*<sup>1\*</sup>, *Ranabhat Kiran*<sup>1</sup>, *Kasatkin Vadim Eduardovich*<sup>2</sup>, *Revina Alexandra Anatol'evna*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup> Russian academy of sciences A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia.

\* e-mail: kirillscripkin@yandex.ru

### **ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF METAL NANOPARTICLES OF FE, NI AND BIMETALLIC OF FE / NI NANOPARTICLES**

#### **Abstract**

The formation and optical properties of metallic FeNPs, NiNPs and bimetallic Fe/Ni nanoparticles produced under radiolysis in the anaerobic condition and on the base of cation chemical reduction in the presence of oxygen and quercetin in the reverse micellar solutions were studied. The main idea behind this technique is that by appropriate control of the synthesis parameters one can use these nanoreactors to produce tailor-made particles down to a nanoscale level with new and special properties. The possibility of the coating preparation, different nanocomposites with anomalous catalytic, magnetic functional activity is addressed.

**Key words:** nanoparticles; reversed micellar solutions; bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium; quercetin; solvated electron.

УДК: 541.15, 621.039, 667:533

А.А. Ревина<sup>1\*</sup>, Ю.С. Павлов<sup>2</sup><sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

\* e-mail: alex\_revina@mail.ru

**ПРЯМОЕ РАДИАЦИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ**

Принципиальная возможность преобразования энергии ионизирующего излучения в химическую энергию водорода и электричество в электрохимической ячейке с полупроводниковым электродом была показана авторами работ [1-5]. Закономерности этого процесса и принцип данного метода очень схожи с фотоэлектрическим преобразованием световой энергии [4]. За счет поглощения энергии ионизирующего излучения в полупроводнике происходит электролитическое разложение воды, скорость которого можно контролировать путем измерения электрического тока в ячейке цепи во время облучения.

**Ключевые слова:** ионизирующее излучение, полупроводник, экспозиция, фотоэлектрическое преобразование, нанокompозит.

В работах [1-5] показана принципиальная возможность преобразования энергии ионизирующего излучения в химическую энергию водорода в электрохимической ячейке с полупроводниковым электродом и исследованы закономерности этого процесса. Принцип метода весьма сходен с фотоэлектрическим преобразованием энергии света [4]. Поглощение энергии ионизирующего излучения в полупроводнике, ПП сопровождается генерацией неравновесных пар электрон-дырка [5], причем неосновные носители под действием электрического поля движутся к границе раздела электрод/электролит, а основные - в объем ПП и далее по внешней цепи переносятся на вспомогательный (металлический) электрод электрохимической ячейки. Появление неравновесных носителей на границах раздела электродов с раствором электролита стимулирует протекание электрохимических реакций. В водных растворах неактивных электролитов это реакции катодного выделения водорода и анодного выделения кислорода. Таким образом, за счет поглощенной энергии ионизирующего излучения в ПП происходит электролитическое разложение воды, скорость которого можно контролировать, измеряя электрический ток в цепи ячейки в момент воздействия излучения.

Благодаря поддержке Валерия Алексеевича Легасова - советского химика-неорганика, действительного члена Академии наук СССР и директора ИЭЛАН академика АН СССР Александра Наумовича Фрумкина были проведены исследования радиационно-электрохимического разложения воды в реальных условиях под действием излучения атомного реактора ВВР-СМ Института ядерной физики АН УЗССР.

В экспериментах измеряли радиационно-электрохимический ток в ячейке с ПП электродом и металлическим катодом [6].

Ячейка представляла собой цилиндрический сосуд из нержавеющей стали диаметром 25 мм и высотой 300 мм. Катодом являлся цилиндр из никелевой жести. Анод укрепляли на гермовводе, расположенном на крышке ячейки и электрически изолированном от

корпуса. К выводу анода была присоединена термопара для измерения температуры в ячейке. На крышке расположены также трубки для введения раствора и отвода выделяющихся газов. Ячейку помещали в один из каналов реактора, предназначенных для физико-химических экспериментов. За счет охлаждения ячейки водой температура электролита под облучением не превышала 75° С. В месте нахождения ячейки в реакторе при мощности 10 МВт плотность потока быстрых нейтронов составляла (несколько меняясь вдоль электрода) для энергии > 1.15 МэВ —  $(1.2 \div 2.4) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; > 2,3 МэВ -  $(0.58 \div 1,1) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; > 5 МэВ —  $(3,1 \div 6,0) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; для тепловых нейтронов —  $(3,1 \div 6,1) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Полупроводниковые аноды были изготовлены в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР. Электрохимически активный полупроводник  $\text{TiO}_2$  в виде пленки (*гладкий электрод*) или пористой массы наносили на подложку из титановой жести (пластинка длиной 210 мм и шириной 16 мм) путем термического окисления титана [2]. *Пористый анод* представлял собой керамическую массу (состав:  $\text{TiO}_2$  и атомная доля  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0,001%), нанесенную на подложку и прокаленную в атмосфере водорода.

Электрохимические измерения проводили в 1 н. растворе щелочи (КОН, LiОН). Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата П 5848 по двухэлектродной схеме. Объем раствора в ячейке составлял ~ 100 мл.

**Результаты и обсуждение.** Скорость радиационно-электрохимического, Р-Э разложения воды определяли путем измерения тока в зависимости от потенциала электрода, мощности реактора и времени. Измерения вне реактора (в темноте) показали, что при напряжении  $V > 1\text{В}$  ток ячейки,  $I$  пренебрежимо мал.

При работе реактора  $I$  ячейки изменяется пропорционально мощности реактора (рис. 1), причем при *пористом* аноде ток в несколько раз выше, чем при *гладком*.

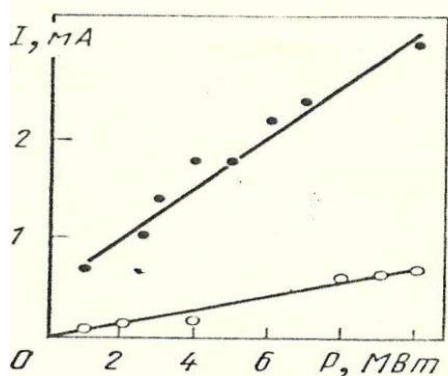


Рис. 1. Зависимость тока ячейки от мощности реактора для пористого (●) и гладкого (○) электродов

Зависимость  $I=F(V)$  (рис.2) имеет практически одинаковую форму при гладком и пористом электродах и качественно сходна с формой, наблюдаемой при облучении  $TiO_2$  - анода ускоренными электронами. [2].

Приведенные зависимости (рис.1 и 2) свидетельствуют о том, что природа наблюдаемого ускорения электрохимической реакции в условиях облучения лежит эффект генерации неравновесных носителей тока в ПП электроде. [1-3].

Приведенные зависимости (рис.1 и рис. 2) свидетельствуют о том, что природа наблюдаемого ускорения электрохимической реакции в условиях облучения в реакторе лежит эффект генерации неравновесных носителей тока в ПП. Ток ячейки сначала заметно снижается, а затем стабилизируется. При

облучении в реакторе в течение 1000 ч ток уменьшился примерно в 2 раза.

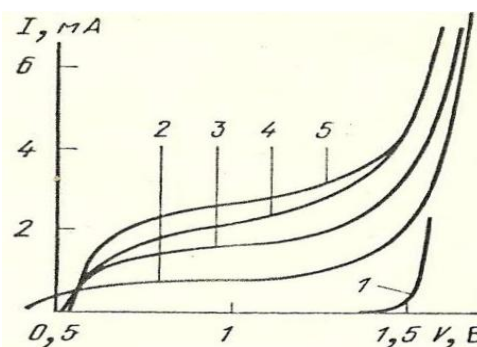


Рис. 2. Поляризационные кривые ячейки с пористым электродом. Мощность реактора 0,1,3,5 и 7 МВт (1-5), температура ячейки для 2-5 соответственно 25, 58, 68 и 72°C

Скорость Р-Э разложения воды, определенная путем измерения тока, была в 100 раз ниже определяемой по газовыделению при радиолитизе воды в ячейке, (к.п.д. Р-Э процесса ~ 0,005%). Низкая эффективность объясняется тем, что в области пространственного заряда ПП поглощается только незначительная доля излучения. Наличие развитой поверхности обусловило более высокую эффективность преобразования энергии при использовании пористого электрода. Поскольку условия Р-Э процесса не были оптимизированы, есть все основания полагать, что эффективность процесса может быть увеличена путем улучшения структуры и состава электрода [6].

**Ревина Александра Анатольевна**, д.х.н., профессор кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Павлов Юрий Сергеевич**, д.т.н., заведующий лабораторией радиационных технологий Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва.

#### Литература

1. Плесков Ю. В., Кротова М. Д., Ревина А. А. А.С. № 807672. 1982. № 43.
2. Кротова М. Д., Плесков Ю. В., Ревина А. А. Электрохимия. 1981. Т. 17. № 4., С. 528.
3. Кротова М. Д., Плесков Ю. В., Ревина А. А.- Там же. 1983. Т. 19. № 3. С. 351.
4. Веселовский В. И.- В кн.: Межд. Женевская конференция по мирному использованию атомной энергии. М.: Атомиздат, 1955, т. 7, с. 727.
5. Кротова М.Д., Ревина А.А., Плесков Ю. В., Морозов А. М., Захаров Г.Е., Ашрапов Т.Б., Калиниченко Э.Ф. Радиационно-электрохимическое преобразование энергии ионизирующего излучения ЭЯР в ячейке с полупроводниковым электродом //Атомная энергия, 1984. Т. 57, Вып. 5. С. 364.
6. Ревина А.А., Лебедева М.В., Швецов А.А., Раков Э.Г. Электрокаталитические свойства УНТ с НЧ Fe // Нанотехнологии, наука и производство. 2013. № 1(22). С.62.

*Revina Alexandra Anatol'evna*<sup>1\*</sup>, *Pavlov Yuriy Sergeevich*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>Russian academy of sciences A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia.

\* e-mail: [alex\\_revina@mail.ru](mailto:alex_revina@mail.ru)

## DIRECT RADIATION ELECTROCHEMICAL ENERGY CONVERSION OF IONIZING RADIATION INTO ELECTRICAL ENERGY

**Abstract.** The possibility in principle of ionizing radiation energy conversion into chemical energy of hydrogen and electric in the electrochemical cell with semiconductor electrode was shown by the authors of works [1-5]. The regularities of this process and the principle of this method are very similar to the principle of photoelectric conversion of the light energy [4]. Due to the absorbed of ionizing radiation energy in the semiconductor occurs the electrolytic decomposition of water, the speed of which can be controlled by measuring the electric current in the circuit cell at the time of radiation exposure.

**Key words:** ionizing radiation, semiconductor, exposure, photoelectric conversion, nanocomposites.

УДК 621.039.73

С.Е. Винокуров\*, С.А. Куликова, И.Н. Громяк

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

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

E-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com

## ХИМИЧЕСКАЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНЫХ КОМПАУНДОВ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ СРЕДНЕАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Получены магний-калий-фосфатные компаунды при иммобилизации имитатора кислых САО, содержащих азотную и серную кислоты, а также ионы цезия, аммония и железа. Определены химическая устойчивость компаундов и их прочность на сжатие. Установлено, что скорость выщелачивания  $^{137}\text{Cs}$  составляет значения ниже  $1 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сутки, что соответствует нормативным требованиям. Определены оптимальные условия, позволяющие получать компаунды с прочностью на сжатие на уровне 10-15 МПа.

**Ключевые слова:** магний-калий-фосфатная матрица, отходы радиоактивные, химическая устойчивость, механическая прочность.

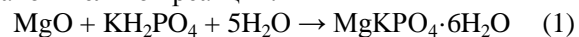
Для кондиционирования радиоактивных отходов (РАО) расширяющейся номенклатуры продолжается поиск эффективных матричных материалов для их иммобилизации, оптимальных с точки зрения физико-химической стабильности получаемых компаундов. Например, вопрос обращения с высокосолевыми актинид-содержащими среднеактивными отходами (САО) ФГУП ПО «Маяк» остается открытым.

Ранее нами [1, 2] было показано, что для решения этой проблемы может быть использована кристаллическая магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица состава  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - синтетический аналог фосфатного минерала калиевый струвит. Эффективность практического использования этой матрицы ранее продемонстрирована при отверждении ЖРО ФГУП «ПО «Маяк» [3] и иммобилизации иловых отложений резервуаров ФГУП «СХК» [4].

В данной работе представлены результаты исследования эффективности использования МКФ матриц для кондиционирования сильноокислых САО на примере раствора-имитатора кубового остатка после упаривания ЖРО. Содержание основных компонентов в химическом составе имитатора САО, г/л: азотная кислота – 300; серная кислота – 150; нитраты аммония, железа и цезия – 265, 65 и 13, соответственно. Нейтрализацию имитатора САО проводили при подаче под слой раствора гидроксида натрия (концентрация 15 моль/л) до кислотности раствора на уровне pH~2 для избегания гидролиза железа либо до получения суспензии с pH~5,5, что отвечало граничному значению кислотности, при котором не происходило выделение аммиака. Плотность исходного раствора и раствора после нейтрализации, г/см<sup>3</sup>: 1,37 и 1,85, соответственно. Максимальное солесодержание в нейтрализованном имитаторе САО – 970 г/л.

Отверждение полученного раствора проводили при комнатной температуре после добавления в нейтрализованный имитатор САО реагентов  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

(фосфатное связующее) и  $\text{MgO}$  (затвердитель) согласно следующей окислительно-восстановительной реакции:



Для матрицы использовали активированный порошок  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , размер частиц в интервале 0,07-0,15 мм; предварительно прокаленный при 1300°C в течение 4 часов порошок  $\text{MgO}$ . В качестве замедлителя реакции растворения  $\text{MgO}$  использовали порошок борной кислоты. Для связывания цезия в раствор предварительно вносили нитрат никеля и ферроцианид калия, массу этих реагентов рассчитывали для синтеза ферроцианида цезия-никеля в количестве 1% от массы компаунда. Все использованные реагенты имели химическую чистоту не ниже уровня «х.ч.».

Полученные образцы компаундов обладали плотностью около 1,8 г/см<sup>3</sup>. Химическую устойчивость (водоустойчивость) полученных компаундов к выщелачиванию цезия, меченного изотопом  $^{137}\text{Cs}$  (удельная активность компаундов около 6,3 кБк/г), а также структурообразующих элементов (калий, магний, фосфор) и железа определяли согласно ГОСТ Р 52126-2003 [5]. Растворы после выщелачивания (выщелаты) подкисляли до pH~2, чтобы избежать гидролиза железа и возможной сорбции катионов элементов на стенках контейнеров. Содержание  $^{137}\text{Cs}$  в растворах после выщелачивания определяли радиометрическим методом (гамма-спектрометр Canberra с полупроводниковым германиевым детектором), других элементов – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (спектрометр iCAP-6500 Thermo Scientific). Механическую прочность компаундов на сжатие после набора прочности в течение 15 суток определяли согласно методики [6].

В результате выполненных исследований было установлено, что полученные компаунды обладают высокой водоустойчивостью (рис. 1): дифференциальная скорость выщелачивания цезия

ниже  $1 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сутки уже на 14 сутки контакта с бидистиллированной водой (степень выщелачивания около 1,6 масс.%), что значительно ниже нормативных требований НП-019-15 [7] к цементным компаундам и соответствует требованиям, предъявляемым к стеклоподобным компаундам для высокоактивных отходов.

В то же время установлено (табл. 1), что в растворах после выщелачивания присутствуют структурообразующие компоненты матрицы – магний и фосфор (степень выщелачивания элементов относительно их исходного содержания в компаундах до 1,3 и 11,3 масс.%, соответственно), что указывает на растворение непрореагировавших исходных реагентов. Значительное количество калия (50-60 масс.%) может быть связано с заменой калия на натрий или аммоний, в большом количестве присутствующих в растворе-имитаторе САО, что в свою очередь может приводить к формированию

смешанного фосфата состава  $MgNa_x(NH_4)_yK_{1-x-y}PO_4 \cdot 6H_2O$ . Данное предположение будет проверено при изучении фазового состава и структурных особенностей полученных компаундов.

Полученные данные о механической прочности приготовленных компаундов приведены в табл. 2. Условия приготовления компаундов отличались значениями pH имитатора САО после нейтрализации, количеством MgO и H<sub>2</sub>O, а именно их избытка относительно стехиометрии реакции (1), а также замедлителя H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в полученном имитаторе отходов.

По результатам изучения механической прочности полученных компаундов установлены оптимальные количества компонентов, позволяющие получать компаунды, отвечающие нормативным требованиям НП-019-15 (прочность цемента – не ниже 5 МПа, стекла – 9-13 МПа).

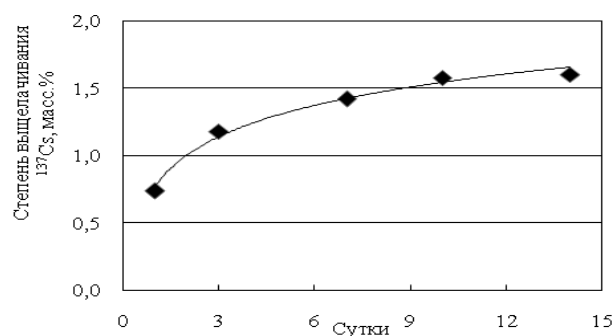
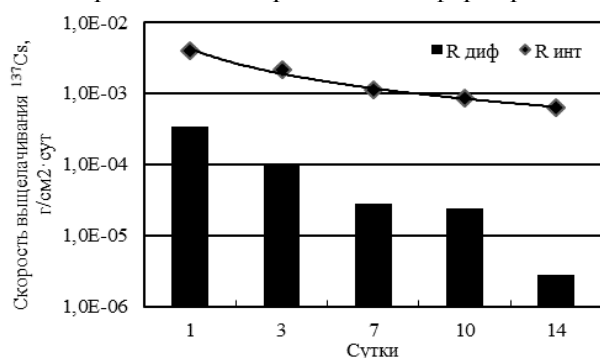


Рис. 1. Скорость (слева) и степень (справа) выщелачивания <sup>137</sup>Cs из полученного компаунда (наполнение компаунда по солям 20 масс.%, образец №13 в табл. 2)

Таблица 1. Результаты определения химической устойчивости компаундов к выщелачиванию структурообразующих компонентов и железа (результаты на 21 сутки контакта с водой; образцы №№ 6-8 в табл. 2)

Наполнение компаундов по солям, масс. %	pH выщелачивания	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> ·сутки)				Степень выщелачивания, масс.%			
		Mg	K	P	Fe	Mg	K	P	Fe
26,0	9,8	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	1,3	66,3	9,5	0,6
15,3	9,8	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,0	63,3	10,0	1,0
10,0	10,0	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,3	55,20	11,3	0,5

Таблица 2. Результаты определения механической прочности компаундов на сжатие (\* - образцы №№ 1-5 получены при отверждении бидистиллированной воды)

№ п/п	Наполнение компаундов по солям, масс. %	pH имитатора САО после нейтрализации	Данные о содержании реагентов в компаундах, масс. %			Механическая прочность на сжатие, МПа
			Избыток MgO	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Избыток H <sub>2</sub> O	
1	-*	6,0*	0	1,5	0	7,6 ± 0,03
2	-*	6,0*	5	1,5	0	16,8 ± 0,3
3	-*	6,0*	10	1,5	0	13,5 ± 1,9
4	-*	6,0*	15	1,5	0	13,3 ± 0,02
5	-*	6,0*	15	2,0	0	4,9 ± 0,1
6	26,0	5,5	10	1,5	24,0	3,1 ± 0,1
7	15,3	5,5	10	1,5	19,0	13,6 ± 1,1
8	10,0	5,5	10	1,5	14,5	23,8 ± 2,0
9	21,0	5,5	10	1,5	0	9,9 ± 3,1
10	8,0	5,5	10	1,5	0	19,1 ± 2,4
11	5,0	5,5	10	1,5	0	17,0 ± 4,5
12	20,0	2,0	10	0	0	11,8 ± 1,0
13	20,0	2,0	10	1,5	0	15,7 ± 3,7

Заключение приведено ниже.

- Установлено, что необходим избыток MgO относительно стехиометрии реакции (1) в интервале 5-10 масс.%. Большой избыток нецелесообразен, т.к. приведет к излишнему расходу реагента и, соответственно, увеличению объема компаунда. Таким образом, оптимальное соотношение основных реагентов для формирования МКФ матрицы следующее:  $MgO:H_2O:K_2HPO_4 = 1 : 2 : 3$ .
- Показано, что количество  $H_3BO_3$  (в случае необходимости использования замедлителя реакции) должно быть ограничено 1,5 масс.% от массы компаунда, так как даже небольшое превышение до 2,0 масс.% (образец №5) приводит к значительному снижению прочности компаунда.
- Определено, что максимальное наполнение компаундов по солям САО находится в интервале 15-20 масс.%. Дальнейшее повышение наполнения за счет избытка воды отходов относительно стехиометрии реакции (1), т.е. введения в недостатке реагентов MgO и  $K_2HPO_4$ , приводит к снижению механической прочности,

в т.ч. до значений ниже нормативных требований (образец №6).

- Заметного влияния уровня pH имитатора САО после нейтрализации (2 или 5,5) на прочность компаундов не установлено. Определение этой зависимости будет проведено при систематическом изучении химической устойчивости компаундов, прежде всего по отношению к выщелачиванию ионов аммония.

Таким образом, результаты выполненной работы продемонстрировали перспективность использования МКФ матрицы для кондиционирования высокосолевых САО. Заключение об эффективности МКФ матрицы может быть сделано после проведения детального изучения влияния фазового состава компаундов на их химическую устойчивость, а также определения радиационной устойчивости компаундов.

Работа выполнена при поддержке Государственной корпорации «Росатом».

*Винокуров Сергей Евгеньевич*, к.х.н., ведущий научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, Москва

*Куликова Светлана Анатольевна*, младший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, Москва

*Громяк Ирина Николаевна*, младший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, Москва

#### Литература

1. 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.
2. 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.
3. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М. и др. Магний-калий-фосфатные матрицы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 1. – С. 56-62.
4. Ермолаев В.М., Захарова Е.В., Кузов В.А. и др. Отверждение радиоактивных иловых отложений в минеральную матрицу на основе синтетического К-струвита // Тез. VIII Всерос. конф. «Радиохимия-2015», Железногорск, Россия. – С. 264.
5. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России, 2003.
6. ФР.1.28.2014.18803, МИ-171-13. Методика измерений предела прочности цементных компаундов, содержащих радиоактивные отходы, на испытательной машине TestingSybertronic, 2002.
7. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности, НП-019-15, Ростехнадзор, 2015.

*Vinokurov Sergey Evgenievich\**, *Kulikova Svetlana Anatol'evna*, *Gromyak Irina Nikolaevna*

Vernadsky institute of geochemistry and analytical chemistry of RAS, Moscow, Russia

E-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com

## CHEMICAL STABILITY AND COMPRESSIVE STRENGTH OF LOW TEMPERATURE MAGNESIUM-POTASSIUM PHOSPHATE COMPOUNDS FOR INTERMEDIATE LEVEL WASTE CONDITIONING

**Abstract.** Magnesium-potassium phosphate compounds were obtained by immobilization of surrogate ILW containing nitric and sulfuric acid, cesium, ammonium and iron ions. The chemical stability and compressive strength of the compounds obtained were determined. It was found that the  $^{137}Cs$  leaching rate was of a value below  $1 \cdot 10^{-5} g/cm^2 \cdot day$ , which corresponds to the regulatory requirements. The optimal conditions to obtain compounds with a compressive strength of 10-15 MPa were found.

**Keywords:** magnesium-potassium-phosphate matrix, radioactive waste, chemical stability, compressive strength.

УДК 621.039.73

С.А. Куликова, С.Е. Винокуров\*

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

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

\*e-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Изучены фазовый состав и свойства компаундов на основе низкотемпературной магний-калий-фосфатной матрицы (МКФ) с имитаторами среднеактивных отходов (САО, содержание 575 г/л). Установлена высокая химическая устойчивость компаундов к выщелачиванию матрицеобразующих компонентов и Eu-152 как имитатора поведения трансплутониевых элементов. Установлено, что компаунды обладают высокой механической прочностью на сжатие (около 20 МПа) и устойчивость к термическим циклам замораживания/оттаивания (30 циклов в диапазоне  $-40...+40^{\circ}\text{C}$ ). Показано, что физико-химические свойства полученных компаундов соответствуют нормативным требованиям к хранению САО.

**Ключевые слова:** низкотемпературная магний-калий-фосфатная матрица, актиниды, отходы радиоактивные, иммобилизация, выщелачивание, механическая прочность.

Интенсивное развитие атомной энергетики России и других стран мира невозможно без решения проблемы обращения с РАО, которые образуются в результате деятельности предприятий отрасли и представляют серьезную экологическую опасность. В настоящее время перед длительным контролируемым хранением и/или захоронением РАО рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиоэкологическую безопасность для окружающей среды. В зависимости от вида и радиотоксичности РАО для их кондиционирования в промышленности используют технологии остекловывания, цементирования, битумирования и включения в полимерные матрицы. При этом продолжается поиск эффективных матричных материалов для кондиционирования РАО, обращение с которыми стандартными методами может быть неэффективно или иногда невозможно. Материалы должны обеспечить невозможность попадания высокотоксичных долгоживущих радионуклидов, прежде всего актинидов, в окружающую среду. Эффективность кондиционирования актинидсодержащих отходов может быть достигнута при использовании синтезируемой при обычных

условиях (атмосферное давление, комнатная температура) фосфатной матрицы на основе  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [1, с. 189], являющейся синтетическим аналогом природного минерала струвит.

Получены при комнатной температуре компаунды на основе МКФ матрицы с имитатором высокосолевых среднеактивных отходов (САО) (общее содержание солей 575 г/л, плотность  $1,33 \text{ г/см}^3$ ), содержащих актиниды, ионы аммония, нитрат- и сульфат-ионы, согласно химической реакции [2, с. 82]:



Результаты анализа фазового состава (Рис. 1) полученных компаундов показали, что компаунды преимущественно состоят из минералоподобной фазы – аналога струвита, и волластонита  $\text{CaSiO}_3$ , введенного в компаунд как наполнитель. Установлено, что после кондиционирования имитаторов высокосолевых САО в составе матриц обнаружены непрореагировавшие исходные реагенты ( $\text{MgO}$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), а также фазы на основе анионов САО: нитратин  $\text{NaNO}_3$ , нитрамит  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , каминит  $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ .

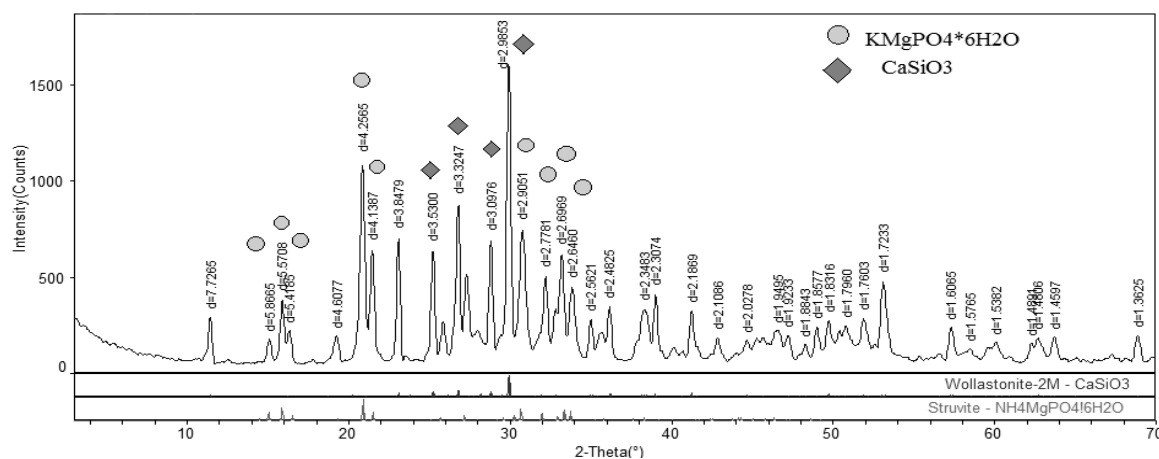


Рис. 1 Дифрактограмма магний-калий-фосфатной матрицы с  $\text{CaSiO}_3$

Химическую устойчивость компаундов к выщелачиванию матрицеобразующих элементов и изотопа  $^{152}\text{Eu}$  как имитатора поведения трансплутониевых элементов определяли в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [3, с. 4]. Отмечено снижение химической устойчивости матриц в 1,5-2 раза при иммобилизации имитатора высокосолевыми САО, что отвечает ранее установленному снижению количества целевой минералоподобной фазы струвита и увеличению доли непрореагировавших исходных реагентов. Показано, что включение волластонита  $\text{CaSiO}_3$  в состав компаундов приводит к снижению скорости и степени выщелачивания  $^{152}\text{Eu}$  (Рис. 2) в 4-5 раз: до  $2,63 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>·сут и до 0,95 масс.% на 28 сутки, соответственно.

Установлено, что компаунды обладают высокой механической прочностью на сжатие (около 20 МПа) и устойчивостью к термическим циклам замораживания/оттаивания (30 циклов в диапазоне -40...+40°C). Таким образом показано, что физико-химические свойства полученных компаундов соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к цементным компаундам [4, с. 18].

Таким образом показано, что МКФ матрица может стать альтернативой цементу для эффективного кондиционирования высокосолевого САО ФГУП «ПО «Маяк» и отходов производства МОКС-топлива ФГУП «ГХК», а также для временного (до 100 лет) хранения кюрий-редкоземельной фракции высокоактивных отходов

после выделения америция для его трансмутации в реакторах на быстрых нейтронах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, научный проект № 16-13-10539.

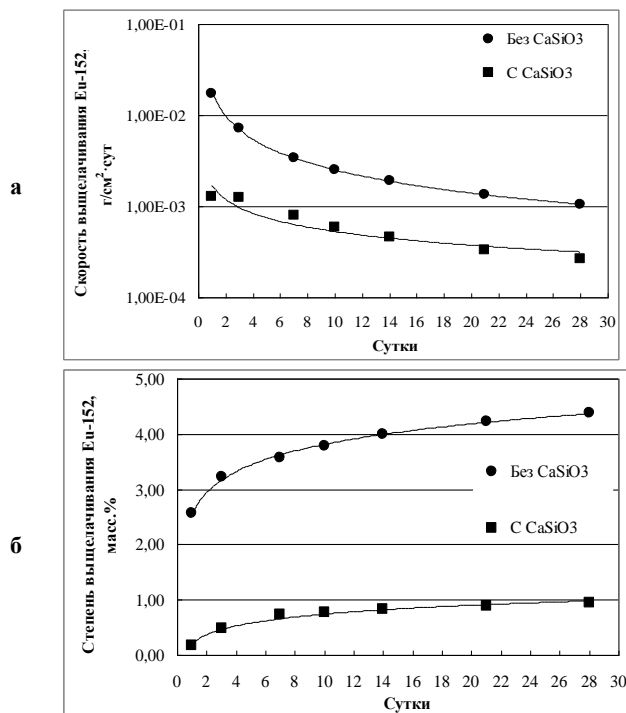


Рис. 2 Скорость (а) и степень (б) выщелачивания  $^{152}\text{Eu}$  из компаундов на основе МКФ матрицы

*Куликова Светлана Анатольевна, младший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, Москва.*

*Винокуров Сергей Евгеньевич, к.х.н., ведущий научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, Москва.*

### Литература

1. Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M. et al. // J. NuclearMaterials. 2009. V.385(1). P. 189-192.
2. Винокуров. С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // Российский химический журнал. 2010.Т.LIV. №3.С.81-88.
3. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003.
4. НП-019-15. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности», Ростехнадзор. 22 с.

*Kulikova Svetlana Anatol'evna, Vinokurov Sergey Evgen'evich\**

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

\* e-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com

## LOW MAGNESIUM-POTASSIUM-PHOSPHATE MATRIX FOR THE IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE WASTE

**Abstract.** The phase composition and properties of the compounds based on low-temperature magnesium-potassium phosphate (MCP) matrix with surrogate intermediate level waste (ILW, salt content of 575 g/L) were studied. The high chemical resistance of the compounds to leaching of matrix-forming components and Eu-152 as a simulator of transplutonium elements was established. It is found that the compounds had high compressive strength (about 20 MPa) and the resistance to thermal cycles of freeze/thawing (30 cycles in the range -40...+40°C). It has been shown that the physical and chemical properties of the compounds correspond to the normative requirements to the ILW storage.

**Key words:** low magnesium-potassium-phosphate matrix, actinides, radioactive waste, immobilization, leaching, compressive strength.



УДК 621.039.73

С.С. Данилов<sup>1\*</sup>, С.Е. Винокуров<sup>1</sup>, С.В. Стефановский<sup>2</sup>, А.В. Жилкина<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва Россия

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

E-mail: danilov070992@gmail.com

## ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАТРИЙ-АЛЮМО(ЖЕЛЕЗО)- ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИНИДЫ В ВЕСОВЫХ КОЛИЧЕСТВАХ

Синтезированы и изучены натрий-алюмо(железо)-фосфатные стекла, содержащие актиниды (уран, нептуний, плутоний и америций) в весовых количествах. Определена гидролитическая устойчивость стекол: скорость выщелачивания структурообразующих элементов и урана в пределах  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>-сутки, трансурановых элементов -  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  г/см<sup>2</sup>-сутки, что соответствует нормативным требованиям.

**Ключевые слова:** натрий-алюмо-железофосфатное стекло, высокоактивные отходы, иммобилизация, гидролитическая устойчивость, выщелачивание.

Остекловывание является эффективным методом перевода радионуклидов высокоактивных отходов (ВАО) в стабильную форму, пригодную для долговременного и экологически безопасного хранения/захоронения [1]. В России ВАО отверждают в электрической печи сопротивления на ПО «Маяк» в натрий-алюмо-фосфатном стекле, способном включать большее количество поливалентных переходных элементов, а также сульфатов и хлоридов, чем боросиликатное стекло, применяемое за рубежом и запланированное к использованию при запуске Опытно-демонстрационного центра на Горно-химическом комбинате. Накопленные на ПО «Маяк» и не подвергнутые переработке в настоящее время ВАО от выполнения прошлых оборонных программ содержат значительное количество железа. Кроме того, в ГЕОХИ РАН разработана технология переработки отработавшего ядерного топлива в слабокислых растворах нитрата железа, поэтому содержание железа в полученных в результате реализации этой технологии ВАО также будет высоким [2]. По этой причине стекла, которые будут получены при остекловывании таких отходов по своему составу будут натрий-алюмо(железо)-фосфатными. Данная работа посвящена изучению гидролитической устойчивости таких стекол к выщелачиванию актинидов как наиболее опасных компонентов высокожелезистых ВАО.

Ранее нами [1,3,4] было установлено, что стекла состава, мол. %: 40 Na<sub>2</sub>O, (20-x) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержащие примерно равные мольные количества алюминия и железа, являются наиболее кристаллизационно- и химически устойчивыми. В данной работе синтезированы при 1200°C образцы стекол состава, мол. %: 40 Na<sub>2</sub>O, 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержащие актиниды в весовых количествах, в том числе до 42,8 масс. % по UO<sub>3</sub>, а также <sup>237</sup>Np - 0,5; <sup>239</sup>Pu - 0,5 и <sup>241</sup>Am - 0,001 масс. %. Масса образцов 1-2 г, плотность - около 2,7 г/см<sup>3</sup>. Гидролитическую устойчивость образцов стекла

определяли согласно международного стандарта РСТ [5] при 90 °С (размол до размера частиц 0,7-0,15 мм, удельная поверхность 0,02 м<sup>2</sup>/г), а также в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [6] при 23±2 °С. Растворы после выщелачивания подкисляли до pH~2 водным раствором азотной кислоты (6 моль/л), чтобы избежать гидролиза железа. Содержание урана в растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр X Series2, Thermo Scientific); структурообразующих элементов (Na, Al, Fe, P) – методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (спектрометр iCAP-6500, Thermo Scientific); нептуния, плутония и америция – радиометрическим методом (спектрометр Alpha Analyst, Canberra).

Установлено (табл. 1 и 2), что полученные стекла обладают высокой гидролитической устойчивостью:

- скорость выщелачивания структурообразующих элементов и урана даже при повышенной температуре (табл. 1) в пределах  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>-сутки при степени выщелачивания урана не более 3,1 масс.%; при этом содержание урана до 42,8 масс. % не приводит к снижению устойчивости стекла;
- интегральная скорость выщелачивания Np, Pu и Am (табл. 2) в пределах значений  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  г/см<sup>2</sup>-сутки (степень выщелачивания не более 1,3 масс. %), что соответствует действующим нормативным требованиям НП-019-15 [7], предъявляемым к стеклоподобным компаундам для ВАО.

Таким образом, стекло состава, мол. %: 40 Na<sub>2</sub>O, 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, может быть перспективно для иммобилизации высокожелезистых ВАО, содержащих актиниды в весовых количествах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 14-13-00615).*

Таблица 1. Результаты определения химической устойчивости компаундов к выщелачиванию структурообразующих компонентов и урана согласно стандарта РСТ при 90 °С

Содержание UO <sub>3</sub> , масс. %	Скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> ·сутки)					Степень выщелачивания, масс. %				
	Na	Al	Fe	P	U	Na	Al	Fe	P	U
0	1,0·10 <sup>-5</sup>	7,1·10 <sup>-6</sup>	4,6·10 <sup>-6</sup>	6,2·10 <sup>-6</sup>	-	2,3	1,1	1,2	1,5	2,1
1	3,0·10 <sup>-5</sup>	1,5·10 <sup>-5</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	1,8·10 <sup>-5</sup>	2,2·10 <sup>-5</sup>	4,2	2,1	1,6	2,5	3,1
4,7	1,6·10 <sup>-5</sup>	6,4·10 <sup>-6</sup>	2,9·10 <sup>-6</sup>	8,4·10 <sup>-6</sup>	9,2·10 <sup>-6</sup>	2,3	0,9	0,4	1,2	1,3
9,1	1,6·10 <sup>-5</sup>	5,5·10 <sup>-6</sup>	1,9·10 <sup>-6</sup>	7,7·10 <sup>-6</sup>	7,4·10 <sup>-6</sup>	2,2	0,8	0,3	1,1	1,0
33,3	1,8·10 <sup>-5</sup>	6,5·10 <sup>-6</sup>	1,5·10 <sup>-6</sup>	8,4·10 <sup>-6</sup>	2,9·10 <sup>-6</sup>	2,5	0,9	0,2	1,2	0,4
42,8	2,1·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	4,3·10 <sup>-6</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	7,9·10 <sup>-6</sup>	2,9	1,5	0,6	1,6	1,1

Таблица 2. Скорость выщелачивания актинидов из полученных образцов стекол согласно ГОСТ Р 52126-2003 при 23±2 °С на 28 сутки

Актиниды	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> ·сутки)	Интегральная скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> ·сутки)	Степень выщелачивания, масс. %
Np-237	2,9·10 <sup>-7</sup>	5,8·10 <sup>-7</sup>	1,3
Pu-239	1,2·10 <sup>-9</sup>	2,3·10 <sup>-8</sup>	1,0
Am-241	2,2·10 <sup>-8</sup>	2,2·10 <sup>-8</sup>	1,3

*Данилов Сергей Сергеевич*, младший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, Москва

*Винокуров Сергей Евгеньевич*, к.х.н., ведущий научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, Москва

*Стефановский Сергей Владимирович*, д.х.н., профессор, зав. лабораторией Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва

*Жилкина Арина Владимировна*, младший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, Москва

#### Литература

1. Стефановский С.В., Стефановская О.И., Винокуров С.Е., Данилов С.С., Мясоедов Б.Ф. Фазовый состав, структура и гидrolитическая устойчивость стекол системы Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при замещении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Радиохимия. – 2015. – Т. 57. – № 4. – С. 295-301.
2. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Винокуров С.Е., Самсонов М.Д., Мясоедов Б.Ф. Получение и переработка оксидного ядерного топлива: новые подходы и методы // Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – №3 (79). – С. 13-22.
3. Стефановский С.В., Стефановская О.И., Кадыко М.И., Мясоедов Б.Ф., Винокуров С.Е., Данилов С.С. Влияние условий синтеза на фазовый состав и структуру натрий-алюмо-железофосфатных стекол // Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – № 3 (79). – С. 56-66.
4. Куликова С.А., Данилов С.С., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е., Стефановский С.В. Разработка натрий-алюмо-железофосфатных стекломатериалов для иммобилизации высокоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. – № 6. – С. 7-9.
5. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.:Госстандарт России, 2003.
6. Nuclear waste glass product consistency test (PCT) – Version 7.0. Westinghouse Savannah River Company, 1994.
7. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности, НП-019-15, Ростехнадзор, 2015.

*Danilov Sergey Sergeevich*<sup>1\*</sup>, *Vinokurov Sergey Evgenievich*<sup>1</sup>, *Stefanovsky Sergey Vladimirovich*<sup>2</sup>, *Zhilkina Arina Vladimirovna*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russia

E-mail: danilov070992@gmail.com

## HYDROLYTIC STABILITY OF SODIUM – ALUMINIUM – IRON – PHOSPHATE GLASS CONTAINING WEIGHT QUANTITIES ACTINIDES

**Abstract.** Sodium – aluminium – iron – phosphate glasses containing actinides (uranium, neptunium, plutonium and americium) in weight amounts were synthesized and studied. The hydrolytic stability of glasses was determined: leaching rate of uranium and forming elements within 10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup> g/cm<sup>2</sup>·day, transuranic elements - 10<sup>-7</sup>-10<sup>-8</sup> g/cm<sup>2</sup>·day, which corresponds to the regulatory requirements.

**Keywords:** sodium –aluminium–iron–phosphate glass, high level waste, immobilization, hydrolytic stability, leaching.

УДК 541.183

Н.В. Балановский, О.Н. Мятковская\*

Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва, Россия

115409, Москва, Каширское шоссе, д. 33

\* e-mail: olgam\_1007@mail.ru

## ИНТЕРСЕТЧАТЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ

Синтезированы сильноосновные аниониты (Россион) с развитой структурой внутренней поверхности. Исследована сорбция урана из растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд в сравнении с ионитами зарубежного производства. Объемная и весовая емкость сорбентов Россион 62 и 510 больше на 20-80 % емкости смол Ambersep 920, Purolite RFA 600 и 460 при концентрации урана до 140 мг/л. Изотермы имеют более выпуклый характер, особенно при низких концентрациях урана.

**Ключевые слова:** сильноосновный ионит, синтез, структура, сорбция, уран, емкость, равновесие.

В гидрометаллургии урана широко используются сорбционные процессы [1, с. 205] с применением синтетических ионообменников. В настоящее время в России наблюдается дефицит синтетических смол отечественного производства, необходимых для извлечения этого стратегического металла.

Цель работы – создание и исследование новых полимерных сорбентов, обладающих высокой емкостью и селективностью по урану.

Перспективным методом модификации ионообменных смол является применение в качестве полимерной основы интерсетчатых сополимеров, состоящих из нескольких взаимопроникающих полимерных сеток. Соплимеры интерсетчатой структуры, получаемые повторной, иногда многократной, полимеризацией смеси моно- и дивинильных мономеров, могут сочетать в себе как пористые, с одинаковым или различным

содержанием “сшивки”, так и гелевые структуры или их комбинации с различным функциональным составом.

Синтезированы интерсетчатые сильноосновные аниониты с условными рабочими названиями Россион-62 (макропористый) и Россион-510 (микропористый), предназначенные для извлечения урана [2], и проведено их сравнительное опробование для сорбции урана из растворов подземного выщелачивания урансодержащего полиметалльного сырья. Для сравнительного тестирования были использованы смолы Ambersep 920, Purolite PFA 600 и Purolite PFA 460.

Емкостные характеристики анионитов, полученные при сорбции урана из модельных растворов подземного и кучного выщелачивания, имеющих следующий состав, г/л: 0,371 Fe<sup>2+</sup>; 0,136 Fe<sup>3+</sup>; 0,04-1,0 U; 0,3 SiO<sub>2</sub>; 2,0 Cl<sup>-</sup>; 0,6 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 8,0 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; pH 1,87, представлены в таблице 1.

**Таблица 1. Емкостные характеристики анионитов урана при сорбции из модельных растворов подземного и кучного выщелачивания**

Концентрация U в растворе*, мг/л	Содержание U в анионитах, мг/г (г/л)				
	Purolite		Dow	Россион	
	PFA 460	PFA 560	Ambersep 920U	P-62	P-510
30 (40)	35,8 (15,3)	29,0 (12,0)	25,8 (9,2)	43,1 (20,0)	47,0 (20,8)
140 (190)	85,0 (38,2)	72,8 (32,2)	71,3 (24,5)	93,3 (46,0)	96,6 (48,3)
400 (1000)	106,1 (50,5)	86,0 (41,0)	104,1 (35,9)	110,2 (58,2)	105,5(58,6)

\* - в скобках указано исходное содержание урана в растворах, мг/л.

При сорбции урана из растворов, близких по составу к рудным пульпам АО «ППГХО», и проведении экспериментов при иных соотношениях фаз Т : Ж получены сходные значения емкостей анионитов по урану, которые приведены в таблице 2. Для сорбции урана был приготовлен раствор, содержащий, мг/л: 440 U, 1600 Fe ( $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 1/1$ ), 450 Al, 450 Ca, 450 Si, 450 Cl, 450  $NO_3^-$ , 17000  $Na_2SO_4$ , pH=2,0; V : V = 2500,  $\tau = 48$  ч. Равновесное содержание урана в растворах 405-414 мг/л.

**Таблица 2. Емкостные характеристики анионитов при сорбции урана из модельного раствора выщелачивания руды**

Марка анионита	Объемная емкость, г/л
Ambersep 920U	36,0
Purolite A500 ROI	39,3
Purolite A560	50,9
Purolite A660 SST	54,6
Россион 62	67,6

Как видно из полученных результатов, объемная и весовая емкость интерсетчатых анионитов Россион-62 и Россион-510 на 20-80% превышает емкость зарубежных смол.

Изотермы сорбции урана анионитами Россион-62 и Россион-510 имеют более выпуклый характер по сравнению с изотермами, полученными с использованием смол зарубежного производства, особенно в области малых концентраций урана, что обеспечивает более глубокое извлечение урана и его минимальную концентрацию в сбросных растворах.

Таким образом, синтезированные интерсетчатые сильноосновные аниониты Россион-62 и Россион-510 обладают высокими емкостными характеристиками и могут быть использованы для сорбции урана из растворов выщелачивания урансодержащего многокомпонентного сырья различного типа.

Интерсетчатые аниониты, использованные в этой работе, разработаны и изготовлены при выполнении работ по Соглашению с Минобрнауки № 14.579.21.0100 от «19» августа 2015 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57915X0100.

*Балановский Николай Владимирович, начальник лаборатории синтеза ионообменных материалов Акционерного общества «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии», Россия, Москва.*

*Мятковская Ольга Николаевна, старший научный сотрудник Акционерного общества Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии, Россия, Москва.*

### Литература

1. Лаверов Н.П., Абдульманов И.Г., Бровин К.Г. и др. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Изд-во АГН, 1998. – 446 с.
2. Патент № 2385885 RU. Пиридиниевый ионит для сорбции урана из растворов и пульп.

*Balanovsky Nikolay Ivanovich, Myatkovskaya Olga Nikolaevna\**

Leading Research Institute of Chemical Technology, Moscow, Russia.

\* e-mail: olgam\_1007@mail.ru

### INTER-RETICULAR SORBENTS FOR EXTRACTION OF URANIUM FROM LEACHING SOLUTIONS OF THE COMPLEX RAW MATERIALS

#### Abstract

The strong base anion exchange resins (Rossion) with a developed structure of the inner surface were synthesized. Uranium sorption from solutions of underground leaching of complex raw materials with the use of these resins compared with foreign-made resins was investigated. The volume and weight capacity of resins Rossion 62 and 510 is more at 20-80 % than the capacity of the resins Ambersep 920, Purolite RFA 600 and 460 at uranium concentrations up to 140 mg/l. Isotherms have a more convex character especially in the low uranium concentrations.

**Key words:** strong base anion exchange resin, synthesis, structure, sorption, uranium, capacity, equilibrium.

УДК 542.63

Н.В. Балановский<sup>1</sup>, И.Д. Трошкина<sup>2\*</sup>, И.А. Ванин<sup>2</sup><sup>1</sup> Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва, Россия

115409, Москва, Каширское шоссе, д. 33

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: tid@ctu.ru

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛЬНООСНОВНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ УРАНА

Изучено влияние природных высокомолекулярных соединений (фульвовых кислот) на емкость сильноосновных анионитов различной структуры при сорбции урана из сернокисло-хлоридных растворов. Установлено, что при концентрации фульвовых кислот более 20 мг/л емкостные свойства сохраняются лучше при использовании анионита Россион 62 с узким распределением пор.

**Ключевые слова:** сорбция, уран, сильноосновный ионит, структура, емкость, фульвовая кислота.

При переработке урановых руд шахтным способом или методами подземного или кучного выщелачивания образуются продуктивные растворы, имеющие сложный элементный состав, в который входят наряду с ценными извлекаемыми компонентами природные органические соединения, например гуминовые и фульвовые кислоты. Низкая концентрация металлов в технологических растворах обуславливает применение сорбционного метода переработки, как наиболее оптимального [1, с. 121]. При этом синтетические смолы, используемые для реализации этого метода, обладают развитой поверхностью и пористостью и способны адсорбировать природные высокомолекулярные соединения, снижая эффективность извлечения урана.

Цель работы – оценка влияния природных фульвокислот (ФК) на равновесные сорбционные характеристики сильноосновных ионитов при извлечении урана из модельных минерализованных растворов.

Для извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов был опробован сильноосновный анионит Lewatit К 6367 (Германия), имеющий гелевую структуру, он содержит функциональные группы триметилбензиламмония (четвертичные аммониевые основания). Наряду с этим анионитом использовали опытные образцы синтетического гранулированного ионообменного анионита Россион 62 на стирольно-акрилатной основе, отличающегося отсутствием мезопор, высокой диффузионной проницаемостью матрицы, высокой селективностью по отношению к урану и повышенной механической прочностью (разработчики – Балановский Н.В., Зорина А.И., АО ВНИИХТ) [2]. Ионообменный анионит Россион 62 содержит поры нанометрового диапазона (рис. 1), в качестве функциональных групп – пиридиниевые.

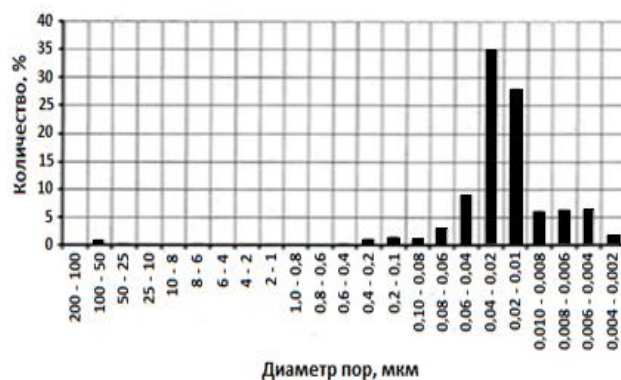


Рис. 1. Распределение размеров пор в ионообменном анионите Россион 62

Микрофотография скола зерна представлена на рис. 2.

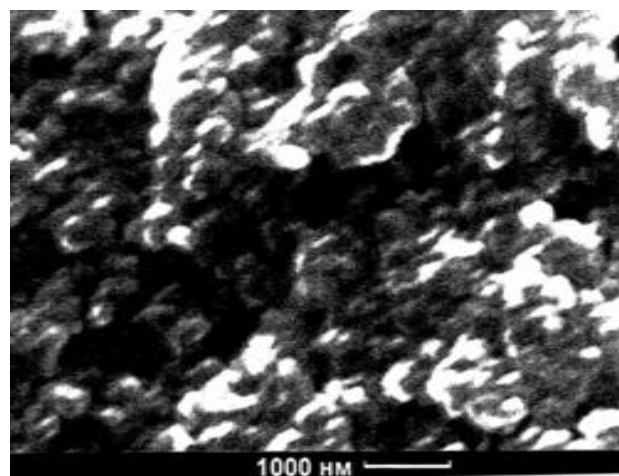


Рис. 2. Микрофотографии скола зерна сорбента Россион 62

Сорбцию урана сильноосновными ионитами различной структуры изучали в статических условиях при комнатной температуре из минерализованного раствора, содержащего сульфат-

(10 г/л) и хлорид-ионы (1 г/л). Кислотность раствора соответствовала рН 3. Концентрацию фульвокислот в растворе изменяли от 25 до 100 мг/л.

Для оценки эффективности сорбции урана из минерализованных растворов в присутствии фульвокислот использовали величину  $\alpha$  (%), рассчитываемую по следующей формуле:

$$\alpha = 100 - (\Delta E / E_{\text{без ФК}}) \cdot 100,$$

где  $E$  – сорбционная емкость ионита по металлу, мг/г;  $\Delta E$  – изменение сорбционной емкости, равное разности емкости ионита, насыщенного в растворе без ФК, и емкости его, насыщенного в отсутствие ФК в растворе, мг/г;  $E_{\text{без ФК}}$  – сорбционная емкость ионита, насыщенного металлом из раствора в отсутствие ФК, мг/г.

Зависимость этой величины от концентрации фульвокислот представлена на рис. 3.

Анализ данных по эффективности сорбции урана в присутствии ФК (рис. 3) показывает, что емкостные свойства ионитов ухудшаются с увеличением концентрации фульвокислот, в большей степени при концентрации ФК более 20 мг/л. При этом наименьшее их влияние наблюдается при использовании для сорбции урана ионообменного анионита Россион 62. По-видимому, этому способствует специфическая структура анионита с узким распределением размеров нанопор.

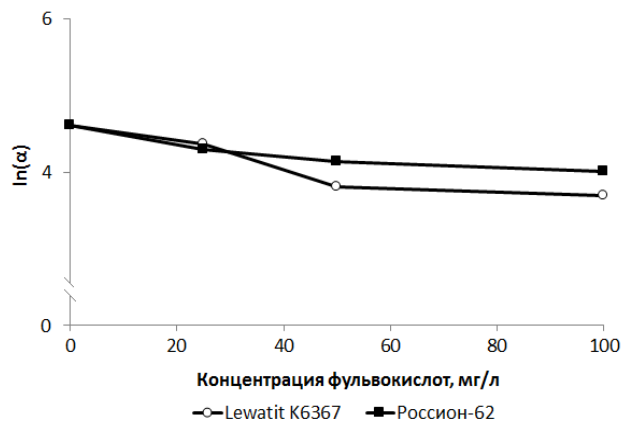


Рис. 3. Зависимость эффективности сорбции урана из сернокисло-хлоридных растворов от концентрации фульвокислот

Интерсетчатый анионит, использованный в этой работе, разработан и изготовлен при выполнении работ по Соглашению с Минобрнауки № 14.579.21.0100 от «19» августа 2015 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57915X0100.

**Балановский Николай Владимирович**, начальник лаборатории синтеза Акционерного общества Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии, Россия, Москва.

**Трошкина Ирина Дмитриевна**, д.т.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Ванин Иван Александрович**, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

## Литература

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана: учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1978. – 336 с.
2. Патент № 2385885 RU. Пиридиниевый ионит для сорбции урана из растворов и пульп.

*Balanovsky Nikolay Vladimirovich<sup>1</sup>, Troshkina Irina Dmitrievna<sup>2\*</sup>, Vanin Ivan Alexandrovich<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Leading Research Institute of Chemical Technology, Moscow, Russia.

<sup>2</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: tid@rctu.ru

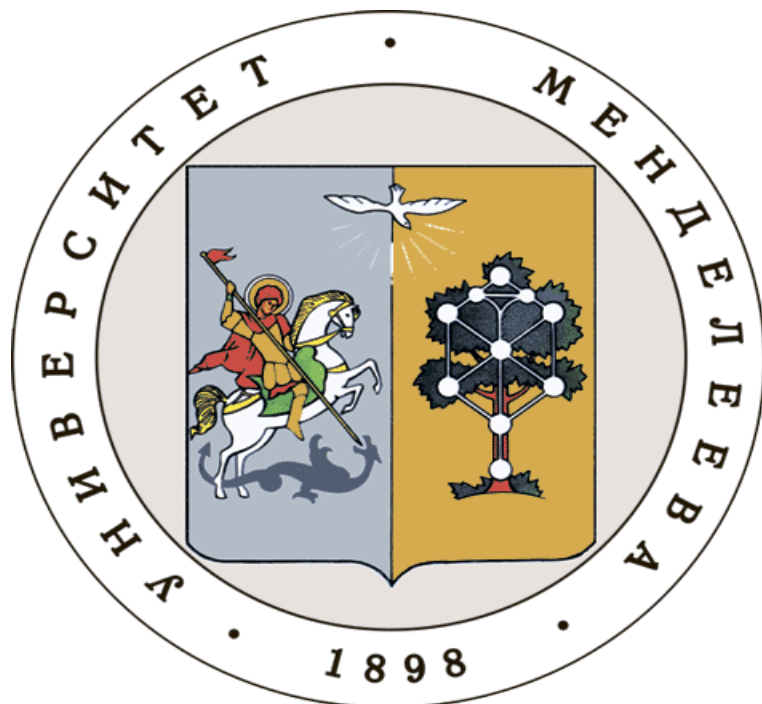
## THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF A STRONG BASE NITROGEN-CONTAINING ION-EXCHANGE RESINS ON THE STABILITY OF PERFORMANCE DURING RECOVERY OF URANIUM

### Abstract

The influence of natural macromolecular compounds (fulvic acids) on the capacity of strong base anion exchange resins of different structure by uranium sorption from acidic sulfate-chloride solutions was studied. It is established that capacitive properties better preserves at a fulvic acid concentration of more than 20 mg/l by using of anion exchange resin (Rossion 62) with a narrow pore distribution.

**Key words:** sorption, uranium, strong base anion exchange resin, structure, capacity, fulvic acid.

**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 XXX**

**№ 6 (175) 2016**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9