

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 8

Москва
2025

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXIX,
№ 8 (292). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 127 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XXI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2025», XXXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2025», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Барабанщиков И.В., Струкова В.А., Юрьев Д.Ю., Ткаченко С.В., Ощепков М.С.

Синтез флуоресцентных бисфосфонатов на основе 1,8-нафталимида для создания систем адресной доставки.....6

Карева А.В., Юдин Н.В., Марцынкевич А.М., Захарычев В.В.

Идентификация стерина дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* после обработки ингибиторами C14-деметилазы при помощи газожидкостной хроматографии с масс-анализатором9

Карева А.В., Юдин Н.В., Марцынкевич А.М., Захарычев В.В.

Исследование изменения стеринового состава дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* в ответ на обработку ингибиторами C14-деметилазы при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии13

Романова Ю.Е., Попков С.В.

Синтез N¹-азолилалкил- N¹-адамантилметил- N³-фенилтиомочевин и их фунгицидная активность.....16

Шамухин Н.С., Попков С.В., Алексеева Е.А.

Синтез тиауранов и исследование их взаимодействия с метилирующими реагентами20

Аристова Т.И., Королева Е.О., Скуратова Е.А., Терешенков А.В., Юрасова О.В., Степанов С.И.

Экстракция редкоземельных элементов моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфорной кислоты23

Борисов М.Д., Фролова С.И., Французова Т.В., Иванов П.И., Хорошилов А.В.

Температурные границы существования двухфазной системы водный раствор карбамата моноэтаноламина – CO₂ применительно к карбаматному способу разделения изотопов углерода26

Викулов Д.Д., Растунова И.Л., Букин А.Н., Вораксо И.А., Марунич С.А., Мосеева В.С., Чеботов А.Ю.

Дейтеро-водородный обмен бензола в условиях прямотока29

Гурьянова А.А., Пшеницын М.Б., Ефимов С.Е., Боева О.А.

Каталитические свойства оксида железа в реакции орто-пара конверсии против32

Дубров Н.А., Шарвадзе Е.Г., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Влияние концентрации щелочи на скорость изотопного обмена между водой и хлороформом.....34

Ефимов С.А., Гурьянова А.А., Пшеницын М.Б., Антонов А.Ю., Боева О.А.

Исследование катализаторов на основе серебра и золота методами термопрограммируемого окисления и восстановления.....37

Ефимова И.О., Рыжова Д.В., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Катализаторы на основе оксидов переходных металлов в реакции изотопного обмена между углекислым газом и водой	40
Жуков А.В. Жижин К.Д., Рябоченко М.Д., Демидов Н.Н., Бабенко А.С. Обнаружение и идентификация микрочастиц имитаторов ядерных и радиоактивных материалов в образцах легочной ткани	43
Мельников М.Д., Лысенков А.С., Ким К.А., Фролова М.Г., Жуков А.В., Каргин Ю.Ф. Синтез и свойства 21R-сиалоновой керамики со спекающей добавкой 2,5 мас.% оксида самария.....	46
Зубатый А.П., Игнашенкова А.О., Куликова А.С., Мосеева В.С., Букин А.Н. Исследование влияния размера частиц порошка оксида иттербия на выход реакции металлотермии.....	49
Клейн В.А., Пшеницын М.Б., Боева О.А. Исследование влияния носителя на каталитические свойства наночастиц золота в реакции орто-пара конверсии водорода	52
Козлов П.П., Сердюк Е.А., Тюпина Е.А. Подбор состава низкощелочного бетона для глубинного захоронения РАО	55
Кузнецова П.Д., Петракова Н.В., Мальцев С.А., Жуков А.В., Чижевская С.В., Комлев В.С. Гидроксипатит кальция, допированный неодимом, для медицинского применения	58
Кузьмин А.А., Соловьев-Волынский Н.Н., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А., Растунова И.Л. Изотопный обмен между водородом и водой в мембранном контактном устройстве с мембраной Aquivion	61
Липаева У.И., Жуков А.В., Чижевская С.В. Синтез нитрат-цитратным методом люминофоров $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$	64
Магомедов Г.Ю., Антропова И.Г., Магомедбеков Э.П. “Зелёный” синтез наночастиц серебра с экстрактом багульника болотного при фотохимическом и радиационном воздействии.....	67
Марушевская Е.О., Клейн В.А., Пшеницын М.Б., Боева О.А. Каталитические свойства наночастиц золота, нанесенных на носитель гамма оксид алюминия марки РК-113	70
Матросов А.А., Обручиков А.В., Меркушкин А.О., Магомедбеков Э.П. Методика оценки сорбционной способности материалов на примере серебросодержащего силикагеля «Физхимин».....	73
Павленко Е.А., Пшеницын М.Б., Боева О.А. Катализатор на основе Ni в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена	78
Перова В.С., Родионова А.А., Хабарова М.Р., Покальчук В.С., Винокуров С.Е. Изучение стабильности коллоидных систем, образованных из алюмофосфатных матриц, в зависимости от ионной силы растворов.....	81

Пинаевский А.Д., Ишутин А.В., Тимаков А.В., Малкин А.И., Чижевская С.В. Синтез композиционного порошка «Ti-2B» методом механического легирования в аттриторе	84
Пришлякова К.С., Франкив С.О., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Экстракция йодид- и йодат-ионов из карбонатных растворов карбонатом метилтиооктиламмония	87
Пшеницын М.Б., Ефимов С.А., Боева О.А. Синергетические эффекты в каталитических свойствах биметаллических наночастиц металлов 1Б группы	92
Солодовников М.А., Сигитов С.Р., Трошкина И.Д. Извлечение молибдена из полупродукта комплексной переработки рений-никелевого сперссплава	95
Тихонравов А.А., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И. Экстракция редкоземельных элементов аммониевой солью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты из низкокислотных нитратных растворов	99
Фекличев А.Д., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Селективное карбонатное выщелачивание ванадия и молибдена из отходов переработки органоминерального сырья	102
Фекличев А.Д., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Сернокислотное выщелачивание ванадия и молибдена из отходов переработки органоминерального сырья	105
Фещукова А.А., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И. Разделение эрбия и гольмия экстракцией из слабокислых нитратных растворов синергетной смесью нитрат метилтриоктиламмония – аммонийная соль неодакановой кислоты	108
Фролова С.И., Борисов М.Д. Иванов П.И., Хорошилов А.В. Энтальпия растворения трихлорида бора в перфтордекалине	111
Царикаев Б.В., Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Покальчук В.С. Экспрессный метод определения коэффициента адсорбции радона в статических условиях	115
Шеламов К.В., Кошечев А.М., Клименко О.М. Определение термической стабильности экстракционной смеси «трибутилфосфат –н-додекан» в контакте с азотной кислотой различными физико- химическими методами анализа	120
Якимова М.А., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И. Экстракция редкоземельных элементов среднетяжелой группы смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и натриевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты	123

УДК 547.661

Барабанщиков И.В., Струкова В.А., Юрьев Д.Ю., Ткаченко С.В., Ощепков М.С.

Синтез флуоресцентных бисфосфонатов на основе 1,8-нафталимида для создания систем адресной доставки

Барабанщиков Иван Владимирович – специалист 4-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; v.temulechek@gmail.com

Струкова Варвара Аркадьевна – специалист 4-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов;

Юрьев Данил Юрьевич – аспирант 3-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов;

Ткаченко Сергей Витальевич – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов;

Ощепков Максим Сергеевич – д.х.н., заведующий кафедрой химии и технологии биомедицинских препаратов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен метод получения новых флуоресцентных бисфосфонатов на основе 1,8-нафталимида, содержащего свободные amino- и гидроксигруппы в 4-ом положении ароматического кольца, которые могут быть использованы для ковалентной модификации сополимера молочной и гликолевой кислот. Описаны методики синтеза флуоресцентного маркера, содержащего этилендиаминный и этиленгликолевый заместители, для проведения исследований по биовизуализации с применением флуоресцентной микроскопии.

Ключевые слова: 1,8-нафталimid, флуоресцентные бисфосфонаты, флуоресцентная микроскопия

Synthesis of fluorescent bisphosphonates based on 1,8-naphthalimide for development of targeted delivery systems

Barabanshchikov I.V., Strukova V.A., Yuriev D.Y., Tkachenko S.V., Oshchepkov M.S.

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

The article presents a method for preparation of new fluorescent bisphosphonates based on 1,8-naphthalimide, which contain free amino and hydroxy groups in the 4-position of the aromatic ring. This bisphosphonate can be used for the subsequent covalent modification of the copolymer of lactic and glycolic acids. Additionally, the article describes methods for the synthesis of a fluorescent marker containing ethylenediamine substituent. The methods for synthesizing a fluorescent marker containing ethylenediamine and ethylene glycol substituents, which can be employed for bioimaging studies using fluorescence microscopy.

Key words: 1,8-naphthalimide, fluorescent bisphosphonates, fluorescence microscopy

Введение

Костная ткань – одна из разновидностей соединительной ткани, которая защищает органы, участвует в лимфогемопозе и регулирует гормоны в человеческом организме, постоянно обновляясь и реконструируясь. С увеличением продолжительности жизни возрастные заболевания костей, включая остеопороз, остеоартрит и онкологические заболевания костной ткани, стали наиболее распространенными и сложными проблемами во всем мире. Заболевания, связанные с костной системой, ставят перед врачами и исследователями серьезные задачи и обуславливают высокий спрос на передовые терапевтические стратегии.

Традиционные терапевтические стратегии лечения заболеваний костей, такие как системное введение лекарств, требуют перорального и болюсного введения высоких доз препаратов для достижения эффективных локальных концентраций лекарств в костной ткани, что может привести к системным побочным токсическим эффектам. В связи с этим возникает острая необходимость в разработке остеотропных биоматериалов для достижения высоких концентраций лекарств в костной ткани и достижения лучшего терапевтического эффекта без явных вторичных побочных эффектов. Кроме того, использование биоматериалов в качестве носителей лекарств может защитить терапевтические молекулы

от деградации, улучшить растворимость лекарств и продлить время циркуляции и удержания лекарств.

«Золотым стандартом» в лечении заболеваний костной ткани являются бисфосфонаты, использование которых предложил швейцарский исследователь Герберт Фляйш в 1968 году. Они представляют собой антирезорбтивные препараты, широко применяемые при лечении заболеваний костей, сопровождающихся чрезмерной резорбцией остеокластов [1]. Благодаря двум фосфонатным группам бисфосфонаты связываются с костным матриксом и интернализуются остеокластами в процессе резорбции.

Отметим, что сегодня одним из наиболее перспективных подходов в диагностике опухолей кости, метастазов или кальцификации тканей является применение флуоресцентных бисфосфонатов, которые могут стать неотъемлемым инструментом как для экспериментов *in vitro* и *in vivo*, так и для проведения хирургических операций, в которых используются флуоресцентные методы. Существует линейка производных, где в качестве флуоресцентного фрагмента используются такие красители как родамин, флуоресцеин, цианиновые красители, дикетопирролпирол [2-5]. Однако такие производные являются дорогостоящими и коммерчески труднодоступными, что ограничивает их использование. Поэтому создание новых,

обладающих высоким сродством к иону кальция, универсальных агентов на основе бисфосфонатов, визуализацию которых можно осуществить с помощью методов флуоресцентной микроскопии, представляет собой актуальное направление исследований для мирового научного сообщества [6-10].

В рассматриваемой работе в качестве оптической платформы были выбраны производные 1,8-нафталимида, представляющие собой важное семейство органических люминофоров. В качестве заместителя в 4-ом положении ароматического ядра были выбраны этилендиамин и этиленгликоль, поскольку получение бисфосфонатов, содержащих первичные amino- или гидроксигруппы, позволит осуществить их конъюгацию с различными молекулами, например, с сополимером гликолевой и молочной кислот для создания остеотропных средств адресной доставки с возможностью флуоресцентной визуализации.

Экспериментальная часть

В рамках представленной работы были получены два новых производных 1,8-нафталимида, содержащих концевые amino- и гидроксигруппы в 4-ом положении нафталимидного кольца – соединения **7** и **8** соответственно (рис.1). Синтез целевых красителей осуществлялся в несколько стадий. Исходным соединением являлся 4-хлор-1,8-нафталевый ангидрид **2**, который получали по реакции хлорирования 1,8-нафталевого ангидрида **1**. Для этого соединение **1** растворяли в растворе гидроксида натрия с получением динатриевой соли, далее добавляли гипохлорит натрия, реакционную массу перемешивали в течение 1 часа и доводили значение pH до 3 с помощью соляной кислоты.

Получившийся осадок фильтровали. Выход соединения **2** составил 80%.

Для последующих превращений была получена (11-амино-1-гидрокси-1-фосфоундекан) фосфовая кислота **3**. Данная аминокислота была синтезирована по реакции 11-аминоундекановой карбоновой кислоты фосфорилированием в расплаве фосфористой кислоты в присутствии треххлористого фосфора. Выход соединения **3** составил 70%. Далее осуществляли реакцию ацилирования кислоты **3** 4-хлор-1,8-нафталевым ангидридом **2** при добавлении триэтиламина в качестве основания и каталитического количества 4-диметиламинопиридина (ДМАП). Реакцию проводили при кипячении в среде этилового спирта, выпавший осадок фильтровали, выход соединения **4** составил 85%.

Замещение атома хлора на этилендиамин **5** осуществляли в среде полярного апротонного растворителя – диметилформамида, который способствует эффективному протеканию реакции ароматического нуклеофильного замещения галогена на aminoгруппу. Реакционную массу перемешивали 24 часа при 135 °С. Растворитель удаляли перегонкой под вакуумом, добавление воды приводило к выпадению осадка, который фильтровали, получая желтые кристаллы. Выход продукта **7** составил 50%.

Замещение атома хлора на этиленгликоль **6** осуществляли в избытке диола, который выступал также в качестве растворителя. Реакционную массу перемешивали 24 часа при 135 °С. Реакционную массу подкисляли, в результате чего выпадал осадок, который затем фильтровали, промывая смесью спирта-воды. Выход продукта **8** составил 45%. Все вещества были охарактеризованы методом ¹H-ЯМР спектроскопии.

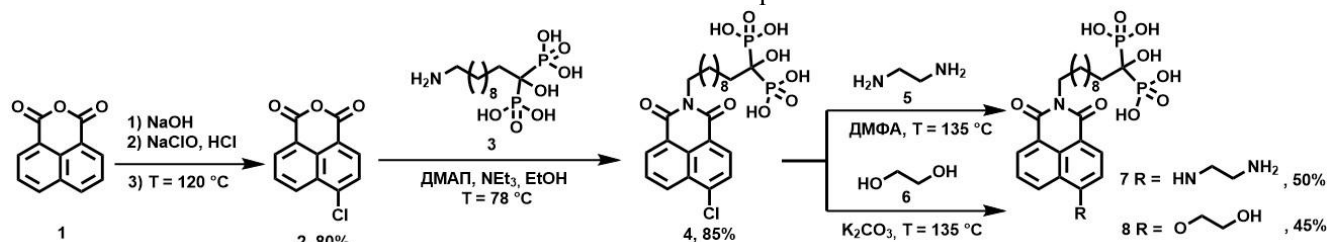


Рис. 1. Общая схема синтеза флуоресцентных бисфосфонатов на основе 1,8-нафталимида.

Следующим этапом работы являлось проведение ковалентной модификации сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA) полученным бисфосфонатом **7**, содержащим этилендиаминовый заместитель. Конъюгацию осуществляли

карбодиимидным методом в среде хлористого метилена. Выделение полимера проводили переосаждением из смеси гексан-этилацетат. Выход продукта составил 85% (рис. 2).

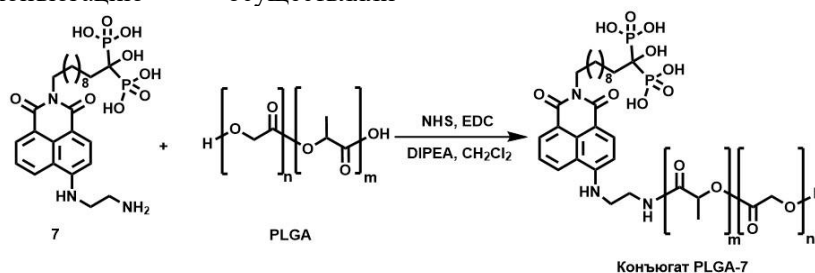


Рис. 2. Ковалентная модификация PLGA флуоресцентным бисфосфонатом **7**.

Для флуорофора **7** были изучены спектрально-люминесцентные свойства в хлористом метиле, ДМСО и воде. Соединение **7** характеризуется максимумом поглощения в области 447 нм (в воде) и

максимумом флуоресценции в области 524 нм, что соответствует зелёной области спектра. Спектрально-люминесцентные свойства флуорофора **7** приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства флуорофора **7** в различных средах, 25 °C

Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\epsilon, \frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{см}}$	$\Phi_{\text{фл}}$, %
Дихлорметан	424	514	1 600	97,1
ДМСО	433	530	2 150	34,3
Вода	447	524	1 055	10,6

Следующим этапом работы являлось получение флуоресцентных наночастиц методом наноосаждения. В качестве стабилизатора был выбран 2% раствор поливинилового спирта. Наночастицы характеризовались близкими значениями размеров и ξ -потенциалов: 107,3 нм и –15,7 мВ для PLGA-**7**. Также были определены максимумы длин волн поглощения и флуоресценции для наночастиц PLGA-**7**, которые составили 447 и 514 нм соответственно.

На следующем этапе работы совместно с Институтом общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук было проведено исследование по визуализации полученного бисфосфоната **7** с помощью лазерной сканирующей флуоресцентной микроскопии на клеточной линии остеосаркомы Saos-2. В результате эксперимента было показано, что флуоресцентный бисфосфонат **7** на основе 1,8-нафталимида эффективно интернализовался в клетки Saos-2, частично связываясь с минерализованным внеклеточным матриксом что свидетельствует о перспективности использования такого маркера для визуализации микрокальцинозов. Следующим этапом работы является изучение распределения соответствующих флуоресцентных наночастиц сополимера молочной и гликолевой кислот соединением **7** с целью изучения возможности их связывания с внеклеточным матриксом для получения новых остеотропных систем адресной доставки лекарственных веществ.

Заключение

Таким образом, были получены два новых флуоресцентных бисфосфоната на основе 1,8-нафталимида, содержащий терминальную amino- и гидроксигруппы в 4-ом положении ароматического кольца, и осуществлена ковалентная модификация бисфосфонатом **7** сополимера молочной и гликолевой кислот. Представленные производные 1,8-нафталимида являются достаточно доступными синтетически и могут найти широкое применение для флуоресцентной визуализации процессов, связанных с изучением костной ткани.

Список литературы

1. Wade S.W. et al. Estimating prevalence of osteoporosis: examples from industrialized countries / Arch. Osteoporos. – 2014. – Vol. 9. – P. 182.
2. de Villiers T.J., Goldstein S.R. Bone health 2022: an update / Climacteric. Taylor & Francis – 2022. – Vol. 25. – №. 2. – P. 1–3.
3. McKenna C. Fluorescent Bisphosphonate and Carboxyphosphonate Probes: A Versatile Imaging Toolkit for Applications in Bone Biology and Biomedicine / Bioconjug. Chem. – 2016. – Vol. 27. – №. 2. – P. 329–340.
4. Tal N., Rudnick-Glick S., Margel S. Novel bisphosphonates near infrared fluorescent and non-fluorescent nanoparticles of narrow size distribution for bone targeting / Polymer – 2017. – Vol. 132 – P. 188–192.
5. Scarso A. Diketopyrrolopyrrole Bisphosphonate Conjugate: A New Fluorescent Probe for in Vitro Bone Imaging / Chem. Eur. J. – 2019. – Vol. 25 – №. 4. – P. 3617–3626.
6. Li Y. et al. FITC-Labeled Alendronate as an In Vivo Bone pH Sensor / BioMed Research International. Hindawi – 2020. – Vol. 2020. – P. e4012194.
7. Jeong Y.-S. et al. Spectrofluorimetric Determination of Alendronate by Conjugation with the Rhodamine B Sulfonyl Group / Bulletin of the Korean Chemical Society. Korean Chemical Society – 2011. – Vol. 32. – №. 5. – P. 1777–1780.
8. Minoshima M. In Vivo Multicolor Imaging with Fluorescent Probes Revealed the Dynamics and Function of Osteoclast Proton Pumps / ACS Cent. Sci. American Chemical Society – 2019. – Vol. 5. – №. 6. – P. 1059–1066.
9. Damasco J.A. Alendronate Conjugate for Targeted Delivery to Bone-Forming Prostate Cancer. bioRxiv – 2022. – P. 2022.09.26.508175.
10. Maeda H. Real-time intravital imaging of pH variation associated with osteoclast activity: 8 / Nat Chem Biol. Nature Publishing Group – 2016. – Vol. 12. – №. 2. – P. 579–585.

УДК 543.544.45

Карева А.В., Юдин Н.В., Марцынкевич А.М., Захарычев В.В.

Идентификация стеридов дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* после обработки ингибиторами C14-деметилазы при помощи газожидкостной хроматографии с масс-анализатором

Карева Анастасия Валентиновна, студентка 1 курса магистратуры факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

e-mail: nasti131@yandex.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Юдин Николай Владимирович, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Марцынкевич Андрей Михайлович, заведующий испытательной референс-лабораторией,

ФГБУ Национальный центр безопасности рыбной и сельскохозяйственной продукции, Россия, 129626,

Москва, Мурманский проезд, дом 22 А;

Захарычев Владимир Владимирович, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органического синтеза;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В дрожжах *Saccharomyces cerevisiae* методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором после обработки ингибиторами C14-деметилазы обнаружено накопление маркерных стеридов – ланостерина и 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола и снижение содержания эргостерина. Стериды идентифицировали по характеристичным сигналам в их масс-спектрах.*

Ключевые слова: стериды грибов, ГЖХ-МС анализ, ингибиторы C14-деметилазы, фунгициды, никотинамиды.

Identification of sterols from the yeast *saccharomyces cerevisiae* after treatment with C14-demethylase inhibitors using gas-liquid chromatography with a mass analyzerKareva A.V.¹, Yudin N.V.¹, Martsynkevich A.M.², Zakharychev V.V.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia² Federal State Budgetary Establishment «National Safety Center for Fishery and Agrifood Products», Moscow, Russia

*In the yeast *Saccharomyces cerevisiae*, accumulation of marker sterols – lanosterol and 14-methylergosta-8,24(28)-diene-3 β ,6 α -diol – and a decrease in the ergosterol content were detected by gas-liquid chromatography with a mass spectrometric detector after treatment with C14-demethylase inhibitors. The sterols were identified by characteristic signals in their mass spectra.*

Key words: fungal sterols, GC-MS analysis, C14-demethylase inhibitors, fungicides, nicotinamides.

Введение

В настоящее время ингибиторы биосинтеза эргостерина занимают лидирующее положение среди сельскохозяйственных фунгицидов и медицинских антимикотиков [1]. Их действие основано на ингибировании различных этапов биосинтеза эргостерина [2]. Для определения механизма действия этих соединений предложено использовать газожидкостную хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием (ГЖХ-МС) [3,4].

Мы установили влияние на стеридный состав дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* ингибиторов C14-деметилазы: пенконазола (1, стандартное вещество), *N*-бензил-4'-хлорникотинанилида (2), *N*-никотинил-2',4'-дифторбензанилида (3) (экспериментальные фунгициды) (рис. 1) [5].

Ингибиторы C14-деметилазы вызывают накопление в дрожжах *Saccharomyces cerevisiae* ланостерина и 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола и снижение содержания эргостерина [3].

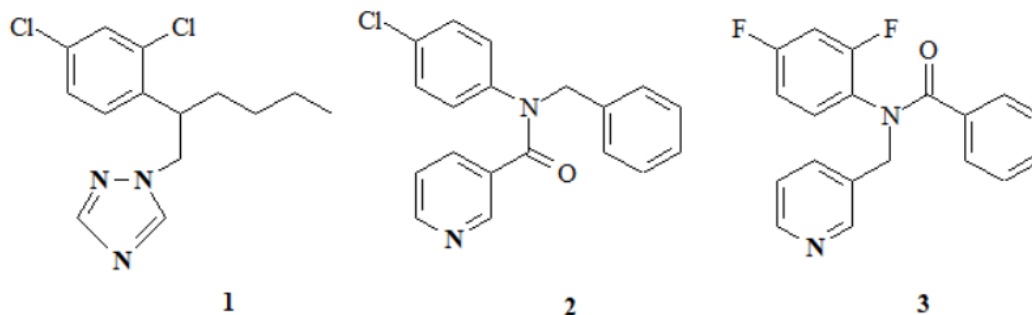


Рис.1. Строение пенконазола (1), *N*-бензил-4'-хлорникотинанилида (2), *N*-никотинил-2',4'-дифторбензанилида (3).

Оборудование и реактивы

Для выделения стерина использовали безводный гидроксид натрия (ХЧ, АО «ЭКОС-1»), метил-*трет*-бутиловый эфир (экстра чистый, 99,9%, ACROS Organics, Нидерланды), безводный сульфат магния (96%, PanReac AppliChem, Германия), *n*-гексан (HPLC GRADE, Concord Technology, Китай), внутренний стандарт – холестерин (95%, J&K Scientific, Китай). Для дериватизации использовали *N,O*-бис(триметилсилил)трифторацетамид (BSTFA, 99%, ФАРМСИНТЕК, Россия) и триметилхлорсилан (TMCS, $\geq 99.0\%$ GC, SIGMA-ALDRICH, Германия). Деионизированную воду получали в системе Millie-Q (Millipore, США), азот – в генераторе NitroFlow Lab (Parker Balston, США).

Анализ проводили с помощью газового хромато-масс спектрометра Маэстро-Альфа (ООО «Интерлаб», Россия). Для пробоподготовки применяли центрифугу Eppendorf 5810 R (Германия) одноканальные дозаторы Eppendorf Research Plus (Германия), шприцевые мембранные ПТФЭ насадки с размером пор 0,45 мкм OlimPeak (Teknokroma, Испания). Хроматографическое разделение осуществляли на капиллярной колонке TG-1MS длиной 30 м $\times$ 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм (Thermo Fisher Scientific, США).

Экспериментальная часть

Дрожжи *S. cerevisiae* SalSpirit HG-1 (Algist Bruggemann N. V., Бельгия) выращивали на жидкой среде Сабуро (Merck, Германия). В качестве ингибиторов использовали пенконазол (**1**) в концентрации 10 мг/л и амиды **2** и **3** в концентрации 50 мг/л.

Для гидролиза суспензию дрожжей центрифугировали при 4000 об./мин, к осадку добавляли 2 мл 4 М раствора гидроксида натрия и термостатировали при 60 °С в течение 2 ч, периодически перемешивая суспензию на Vortex.

После охлаждения гидролизат дважды экстрагировали 1 мл метил-*трет*-бутилового эфира,

встряхивали на Vortex по 20 с, объединенные органические экстракты перелили в стеклянную пробирку, осушали безводным сульфатом натрия 1 ч. Обезвоженный экстракт перелили в вials и сушили в токе азота досуха, добавили 20 мкл внутреннего стандарта – холестерина [6].

Для дериватизации к сухому остатку добавили 100 мкл BSTFA и 1 мкл TMCS. Вials нагревали 1 ч при 60 °С, сушили в токе азота, сухой остаток перерастворили в 1 мл *n*-гексана [6].

Для инъекции в хроматограф использовали автосамплер HTA2800T, объем ввода пробы 1 мкл (без деления потока), газ-носитель гелий (чистота 99,9999%) при постоянной скорости потока 1,5 мл/мин. Режим печи: 50 °С (1 мин выдержки) с повышением до 260 °С при скорости нагрева 50 °С/мин с последующим градиентом 4 °С/мин до 310 °С (время выдержки 1 мин), температура переходной линии 270 °С. Общее время анализа 25,0 мин. Использовалась регистрация ионов m/z 45–650, температура источников ионов 200 °С. Идентификацию стерина проводили по относительным временам удерживания, данным библиотеки и известным спектрам [4].

Обсуждение результатов

Для идентификации маркерных стерина, характерных для различных этапов блокирования биосинтеза эргостерина с использованием ГХ-МС существует стандартный протокол мониторинга [4]. Дрожжи *S. cerevisiae* были выбраны из-за доступности хроматограмм их стеринового профиля до и после обработки различными ингибиторами [3].

Пенконазол (**1**) – известный ингибитор C14-деметилазы [2], и при ее блокировании вызывает в дрожжах снижение содержания эргостерина, накопление ланостерина и продукта его метаболизма – 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола [5] (рис.2).

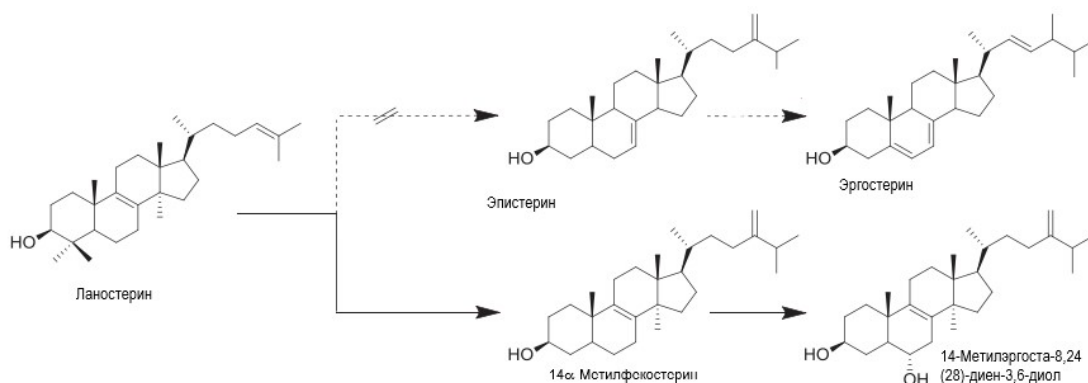


Рис. 2. Схема образования эргостерина и 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола дрожжами при ингибировании C14-деметилазы [5].

При изучении хроматограмм неомыляемой жирной фракции дрожжей в контроле и выращенных на среде, содержащей соединение **1**, **2** и **3** мы идентифицировали сигналы эргостерина, ланостерина и 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -

диола (рис. 3). Идентификацию веществ проводили по их относительным временам удерживания относительно внутреннего стандарта (IS) – холестерина, известным из литературы [4].

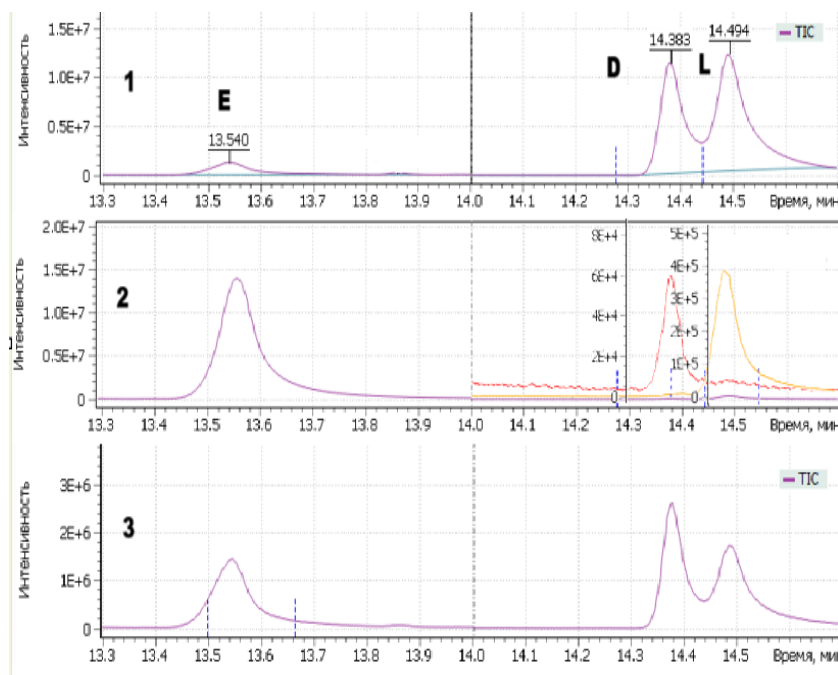


Рис. 3. Хроматограммы неомыляемой липидной фракции из *S. cerevisiae*, зарегистрированные в режиме выделенных ионов m/z 363, 377, 393. 1, после обработки пенконазолом (1); 2, после обработки соединением 2; 3, после обработки соединением 3; E, эргостерин; D, 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диол; L, ланостерин.

Также сравнивали их масс-спектры с библиотечными и литературными [4] данными (рис. 4).

Маркерные стеринны имеют характеристичные сигналы ионов триметилсилильных производных со значениями m/z 368 для холестерина, 363 для эргостерина, 393 для ланостерина и 377 для 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола (рис. 4).

Из рис. 3 видно, что наибольшее увеличение содержания 14-метилированных стериннов вызывает пенконазол, в меньшей степени на снижение содержания эргостерина и увеличение концентрации ланостерина и 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -

диола оказывают соединения 1 и 2. Накопление последних двух стериннов считается маркером, позволяющим идентифицировать соединение как типичный ингибитор C14-деметилазы [4].

Наличие 14-метилстериннов свидетельствует об ингибировании исследуемыми веществами C14-деметилазы, как и в случае фунгицида пенконазола (1), для которого этот механизм действия заведомо известен [1,2]. Исходя из содержания этого стерина относительно эргостерина, можно говорить о менее эффективном ингибировании целевого фермента экспериментальными соединениями 1 и 2, чем эталоном – пенконазолом.

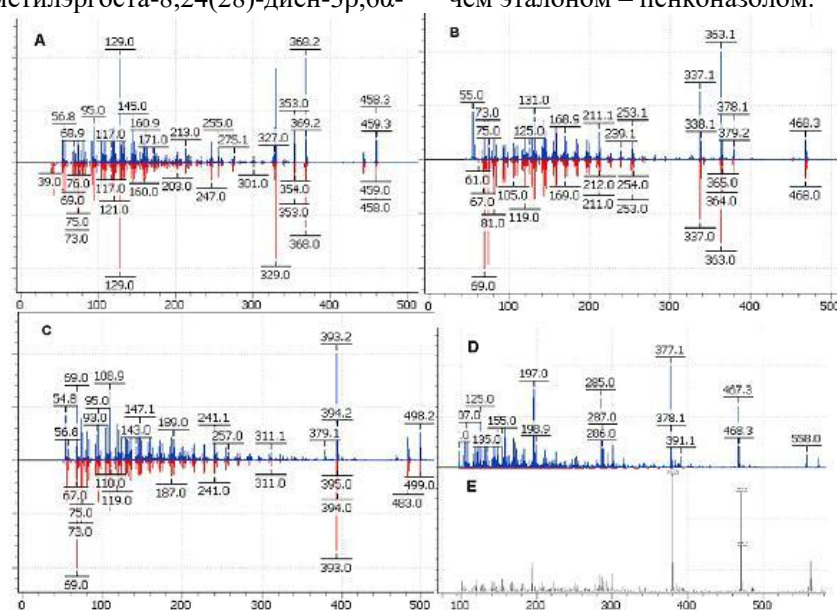


Рис. 4. Масс-спектры холестерина (A), эргостерина (B), ланостерина (C) в сравнении с библиотечными спектрами; масс-спектр 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола (D) в сравнении с литературным спектром (E) [4].

Заключение

При ВЭЖХ-МС/МС анализе профиля стерина дрожжей *S. cerevisiae*, обработанных *N*-бензилхлорникотинанилидом, *N*-никотинил-2',4'-дифторбензанилидом показано, что эти соединения приводят к накоплению C14-метилстерина и снижению относительного содержания эргостерина, что свидетельствует об их действии на C14-деметилазу грибов.

*Исследования выполнены на оборудовании
Центра коллективного пользования имени Д.И.
Менделеева.*

Список литературы

1. Захарычев В. В. Грибы и фунгициды. – СПб. : Лань, 2022. – 272 С.
2. Stenzel K., Vors J.-P. Sterol biosynthesis inhibitors // In: Modern Crop Protection Compounds. – Eds.: Jeschke P., Witschel M., Krämer W., Schirmer U. – V. 2. – Weinheim: Wiley-VCH, 2019. – P. 797–844.
3. Müller C., Staudacher V., Krauss J., et al. A convenient cellular assay for the identification of the molecular target of ergosterol biosynthesis inhibitors and quantification of their effects on total ergosterol biosynthesis // Steroids. – 2013. – V. 78. – P. 483–493.
4. Müller, C., Binder U., Bracher F., Giera M. Antifungal drug testing by combining minimal inhibitory concentration testing with target identification by gas chromatography–mass spectrometry // Nature protocols. – 2017. – V. 12., №5. – P. 947—963.
5. Судакова И.А., Фадеева А.В., Марцынкевич А.М., Захарычев В.В. Определение механизма фунгицидной активности *N*-бензилникотинанилидов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч.тр. Т. XXXVII, № 8 (270). – М. : РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2023. – С.122–124.
6. ГОСТ 32015-2012. Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Метод определения содержания анаболических стероидов и производных стиблена с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. — 2012.

УДК 543.544.5.068.7

Карева А.В., Юдин Н.В., Марцынкевич А.М., Захарычев В.В.

Исследование изменения стеринового состава дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* в ответ на обработку ингибиторами C14-деметилазы при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии

Карева Анастасия Валентиновна, студентка 1 курса магистратуры факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

e-mail: nasti131@yandex.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Марцынкевич Андрей Михайлович, заведующий испытательной референс-лабораторией,

ФГБУ Национальный центр безопасности рыбной и сельскохозяйственной продукции, Россия, 129626,

Москва, Мурманский проезд, дом 22 А;

Захарычев Владимир Владимирович, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органического синтеза;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Проведено исследование изменения стеринового состава дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* в ответ на обработку ингибиторами C14-деметилазы при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии. Показано, что пенконазол и экспериментальные соединения – N-бензил-4'-хлорникотинанилид, N-никотинил-2',4'-дифторбензанилид уменьшают относительное содержание эргостерина и вызывают накопление ланостерина и 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола. Ключевые слова: стеринны грибов, ВЭЖХ-МС/МС анализ, ингибиторы C14-деметилазы, фунгициды, никотинанилиды.*

Study of changes in the sterol composition of *saccharomyces cerevisiae* yeast in response to treatment with C14-demethylase inhibitors using high-performance liquid chromatography – mass spectrometryKareva A.V.¹, Yudin N.V.¹, Martsynkevich A.M.², Zakharychev V.V.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia² Federal State Budgetary Establishment «National Centre for Safety of Aquatic Fisheries Products and Aquaculture», Moscow, Russia

*The study of changes in the sterol composition of *Saccharomyces cerevisiae* yeast in response to treatment with C14-demethylase inhibitors was carried out using high-performance liquid chromatography – mass spectrometry. It was shown that penconazole and experimental compounds N-benzyl-4'-chloronicotinilide, N-nicotinyl-2',4'-difluorobenzanilide decrease the relative content of ergosterol and cause accumulation of lanosterol and 14-methylergosta-8,24(28)-diene-3 β ,6 α -diol.*

Key words: fungal sterols, HPLC-MS/MS analysis, C14-demethylase inhibitors, fungicides, nicotinilides.

Введение

Исследование состава стеринов грибов, изменяющегося под действием различных ингибиторов, позволяет судить об их механизме действия [1,2]. Ранее мы использовали для анализа стеринов газовую хроматографию и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) в сочетании с масс-спектрометрией (МС) и детектированием выделенных ионов (SIM) [3,4]. Однако использование в подвижной фазе для ВЭЖХ ацетонитрила сильно подавляет интенсивность сигналов ионов стеринов [5]. Поэтому в настоящей работе мы использовали в качестве подвижной фазы смесь метанола и воды с добавлением 0,1 % муравьиной кислоты и регистрировали сигналы методом МС². Используемый метод обладает более высокой чувствительностью и селективностью.

Оборудование и реактивы

Для выделения стеринов использовали безводный гидроксид натрия (ХЧ, АО «ЭКОС-1»), метил-трет-бутиловый эфир (экстра чистый, 99,9%, ACROS Organics, Нидерланды), безводный сульфат магния (96%, PanReac AppliChem, Германия), холестерин (95%, J&K Scientific, Китай), метанол для

градиентной ВЭЖХ (ГОСТ 6995-77, Акваметрия, Россия), муравьиную кислоту (98%, PanReac, Германия). Деионизированную воду получали в системе Millie-Q (Millipore, США).

Анализ проводили с помощью жидкостного хромато-масс-спектрометра UltiMate 3000/LCQFleet (Thermo scientific, США). Для пробоподготовки применяли центрифугу Eppendorf 5810 R (Германия) одноканальные дозаторы Eppendorf Research Plus (Германия), шприцевые мембранные ПТФЭ насадки с размером пор 0,45 мкм OlimPeak (Teknokroma, Испания). Хроматографическое разделение осуществляли в колонке с обращенно-фазовым сорбентом Acclaim 120 C18 (Thermo Fisher Scientific, США) с размером частиц 3 мкм, длиной 150 мм и внутренним диаметром 2,1 мм при 40 С, объемная скорость потока подвижной фазы 0,3 мл/мин, объем вводимой пробы 40 мкл.

Экспериментальная часть

Дрожжи *S. cerevisiae* SalSpirit HG-1 (Algist Bruggemann N. V., Бельгия) выращивали на жидкой среде Сабуро в присутствии 10 мг/л пенконазола (**3**) и 50 мг/л N-бензил-4'-хлорникотинанилида (**1**) и N-никотинил-2',4'-дифторбензанилида (**2**) (рис. 1) по

описанной методике [3]. Выделение стерина проводили, как описано в литературе [2].

Подвижная фаза А — 5% метанола и 0,1% муравьиной кислоты в воде; подвижная фаза В — 0,1% муравьиной кислоты в метаноле. Использовали режим градиентного элюирования: 0–1 мин 50% фазы В, 1–8 мин 100% фазы В, 18–18,5 мин 50% фазы В, время анализа 20 мин. Аналиты детектировали в условиях ионизации электроспреем с напряжением на

капилляре +4500 В, температура конуса 275°C, расход осушающего газа 40 мл/мин.

Сигналы регистрировали методом MS² для родительских ионов [M+H–H₂O]⁺ m/z 369,2 (холестерин, внутренний стандарт, I.S.), 379,1 (эргостерин), 409,2 (ланостерин), 411,2 (14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диол). Для всех ионов использовали энергию соударений 17 эВ, диапазон регистрируемых масс m/z 140–450.

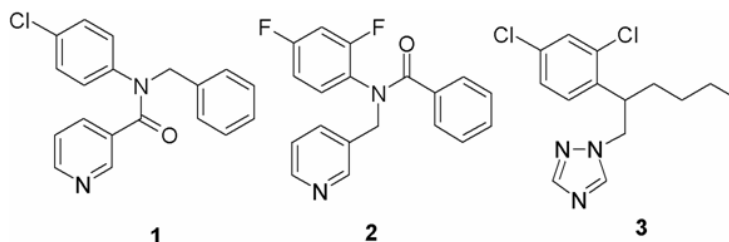


Рис.1. Структура N-бензил-4'-хлорникотинанилида (1), N-никотинил-2',4'-дифторбензанилида (2), пенконазола (3).

Обсуждение результатов

В результате анализа мы получили характеристичные хроматограммы стерина (рис. 2). Для идентификации стерина использовали их характеристичные родительские ионы. Времена

удерживания составили для эргостерина 10,32 мин (относительно внутреннего стандарта – холестерина (RRT) 0,67), 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола – 11,45 мин (RRT 0,75), холестерина – 15,35 мин и ланостерина – 15,62 мин (RRT 1,02).

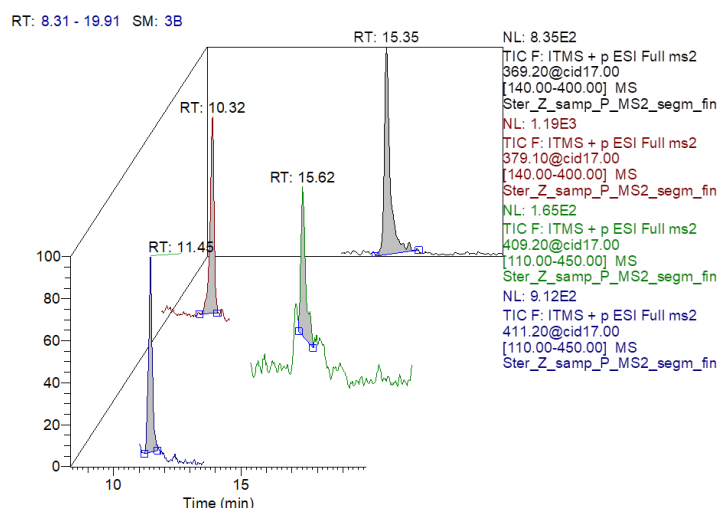


Рис.2. Хроматограмма выделенных ионов стерина *S. cerevisiae* после обработки ингибитором C14-деметилазы.

Все исследованные соединения вызывают уменьшение относительного содержания эргостерина, накопление ланостерина и 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола (рис. 3). Таким образом, они влияют на процесс C14-деметилирования ланостерина, предотвращая процесс его нормального окисления в грибе, но способствуя образованию побочного продукта его окисления.

Накопление 14-метилстерина в присутствии исследуемых веществ свидетельствует о том, что они ингибируют C14-деметилазу гриба. Наибольшую эффективность показало соединение 2.

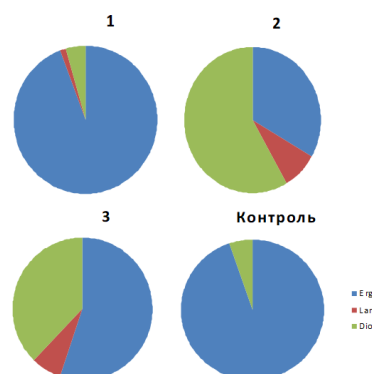


Рис.3. Относительное содержание эргостерина (Erg), ланостерина (Lan) и 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола (Diol) в образцах дрожжей, выращенных на среде с добавкой соединений 1–3 и в контроле.

Заключение

При ВЭЖХ-МС² анализе стеринового состава дрожжей *S. cerevisiae*, обработанных ингибиторами C14-деметилазы, обнаружено снижение относительного содержания эргостерина и накопление 14-метилстеринов. Использование в составе подвижной фазы метанола вместо ацетонитрила увеличивает селективность и чувствительность анализа.

*Исследования выполнены на оборудовании
Центра коллективного пользования имени Д.И.
Менделеева.*

Список литературы

1. Müller C., Staudacher V., Krauss J., et al. A convenient cellular assay for the identification of the molecular target of ergosterol biosynthesis inhibitors and quantification of their effects on total ergosterol biosynthesis / *Steroids*. – 2013. – V. 78. – P. 483–493.
2. Müller, C., Binder U., Bracher F., Giera M. Antifungal drug testing by combining minimal inhibitory

concentration testing with target identification by gas chromatography–mass spectrometry / *Nature protocols*. – 2017. – V. 12., №5. – P. 947–963.

3. Судакова И.А., Фадеева А.В., Марцынkevич А.М., Захарычев В.В. Определение механизма фунгицидной активности *N*-бензилникотинанилидов / *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч.тр. Том XXXVII, № 8 (270)*. – М. : РХТУ им. Д.И.Менделеева. – 2023. – С.122–124.

4. Судакова И.А., Санков А.Д., Марцынkevич А.М., Захарычев В.В. Определение влияния ингибиторов C14-деметилазы на стериновый состав дрожжей *Saccharomyces. cerevisiae* при помощи сверхвысокоэффективной жидкостной хроматографии с трёхквadrupольным масс-анализатором // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч.тр. Том XXXVIII, № 7*. – М. : РХТУ им. Д.И.Менделеева. – 2024. – С.81–83.

5. Münger L.H., Boulos S., Nyström L. UPLC-MS/MS Based Identification of Dietary Steryl Glucosides by Investigation of Corresponding Free Sterols // *Front. Chem.* - 2018. – Vol. 6. – e342.

УДК 547.912'781.8

Романова Ю.Е., Попков С.В.

Синтез N¹-азолилалкил- N¹-адамантилметил- N³-фенилтиомочевин и их фунгицидная активность

Романова Юлия Евгеньевна – младший научный сотрудник Лаборатории химии фотоэлектронных систем (№5) ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского; y.e.romanova@yandex.ru.

ФГБУН Институт органической химии им Н. Д. Зелинского РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский просп., 47

Попков Сергей Владимирович – к.х.н., заведующий кафедрой Химии и технологии органического синтеза РХТУ им. Д. И. Менделеева, доцент;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Разработан четырехстадийный метод синтеза N¹-азолилалкил- N¹-адамантилметил-N³-фенилтиомочевин из азолилалканаминов и адамантанкарбоновой кислоты. Получен ряд новых соединений, изучена их фунгицидная активность.**Ключевые слова: азолы, адамантан, тиомочевины, фунгицидная активность.***Synthesis of N¹-azolyalkyl-N¹-adamantylmethyl-N³-phenylthioureas and their fungicidal activity**Romanova Y.E.^{1,2}, Popkov S.V.².¹ N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*A four-stage method for the synthesis of N¹-azolyalkyl-N¹-adamantylmethyl-N³-phenylthioureas from azolyalkanamines and adamantanecarboxylic acid has been developed. A number of new compounds have been obtained and their fungicidal activity has been studied.**Key words: azoles, adamantane, thioureas, fungicidal activity.***Введение**

Значительная часть современных лекарственных средств включает соединения, содержащие азольный или адамантильный фрагменты. Замещенные имидазолы и триазолы проявляют антимикотические и антиагрегационные свойства (рис.1) [1]. Азольные препараты занимают лидирующее место среди системных фунгицидных препаратов сельскохозяйственного назначения [2,3]. Адамантилсодержащие лекарственные препараты зарекомендовали себя как противовирусные агенты

(рис.1) [4,5], помимо этого, некоторые адамантилсодержащие соединения являются антагонистами рецептора P2X₇, что может найти применение в лечении и профилактике боли (рис.1) [6]. Введение в молекулу липофильного адамантильного фрагмента увеличивает биодоступность соединений и способно модифицировать их фармакологическое действие, как, например, при синтезе и исследовании свойств оксимов 2-(азолил)-2-ациладамантанов [7].

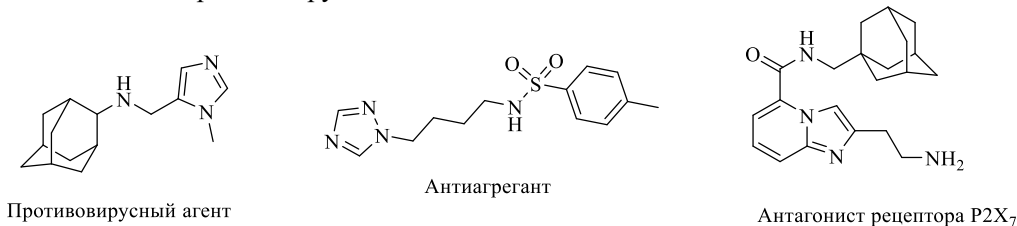
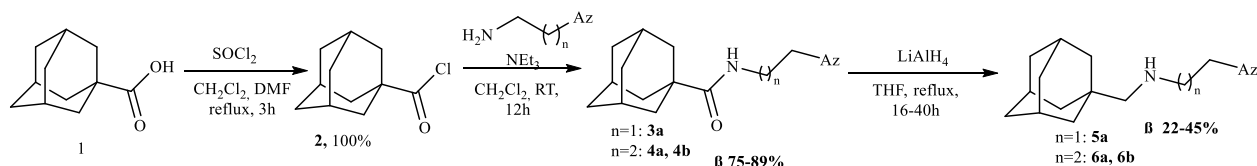


Рис.1. Биологически активные замещенные азолы и адамантаны.

Экспериментальная часть

Разработана четырехстадийная схема синтеза N¹-азолилалкил-N¹-адамантилметил-N³-фенилтиомочевин на основе азолилалканаминов [8] и

адамантанкарбоновой кислоты, одним из ключевых этапов которой является получение N-(азолилалкил)-(1-адамантил)метанаминов (рис.2).



Az = Im (a), Trz (b)

Рис.2. Схема получения N-(азолилалкил)-(1-адамантил)метанаминов.

На первой стадии в соответствии с литературной методикой [9] синтезируют хлорангидрид адамантанкарбоновой кислоты **2**: 1-адамантанкарбоновую кислоту и избыток тионилхлорида кипятят в хлористом метиле с каталитическим количеством ДМФА, выход реакции количественный.

^1H ЯМР (300 MHz, CDCl_3): δ 2.12 (к, $J = 3.2$ Гц, 3H), 2.02 (д, $J = 3.0$ Гц, 6H), 1.83 – 1.67 (м, 6H).

Вторую стадию также проводят по известным методикам ацилирования аминов [10], взаимодействие между хлорангидридом **2** и азолилалканаминами осуществляют в хлористом метиле при комнатной температуре в присутствии триэтиламина в качестве основания, при соотношении реагентов 1:1:1. Получают N-(азолилалкил)адамантан-1-карбоксамиды **3a**, **4a**, **4b** с высоким выходом от 75 до 89%. (Таблица 1).

Таблица 1 - Выход N-(азолилалкил)адамантан-1-карбоксамидов **3a**, **4a**, **4b**.

Соединение	n	Az	Выход, %
3a	1	Im (имидазол-1-ил)	86
4a	2	Im (имидазол-1-ил)	75
4b	2	Trz (1,2,4-триазол-1-ил)	89

Полученные N-(азолилалкил)адамантан-1-карбоксамиды анализируют методом ЯМР-спектроскопии, результаты анализа приведены в Таблице 2.

Таблица 2 - ^1H ЯМР-спектры N-(азолилалкил)адамантан-1-карбоксамидов **3a**, **4a**, **4b**.

Соединение	Данные ^1H ЯМР-спектроскопии, (300 MHz, δ , м.д.; в CDCl_3)
3a	1.68-1.56 (м, 6H), 1.71 (м, 6H), 1.93 (д, $J=4.3$ Гц, 3H), 3.52 (к, $J=4.3$ Гц, 2H), 4.15 (т, $J=4.3$ Гц, 2H), 6.41 (с, 1H), 6.93 (с, 1H), 7.05 (с, 1H), 8.02 (с, 1H).
4a	1.73 (к, $J = 3.4$ Гц, 6H), 1.84 (с, 6H), 2.17 – 1.88 (м, 5H), 3.28 (к, $J = 6.5$ Гц, 2H), 3.99 (т, $J = 6.9$ Гц, 2H), 5.71 (с, 1H), 6.97 (д, $J = 1.3$ Гц, 1H), 7.09 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 7.57 (с, 1H).
4b	1.73 (д, $J=7.0$ Гц, 6H), 1.84 (д, $J=2.9$ Гц, 4H), 1.96-1.94 (м, 5H), 3.29 (т, $J=6.3$ Гц, 2H), 4.23 (т, $J=6.6$ Гц, 2H), 7.43 (с, 1H), 7.93 (с, 1H), 8.49 (с, 1H).

Для третьей стадии в условиях варьирования соотношения реагентов, температуры и времени проведения реакции, было установлено, что с наибольшей конверсией восстановление амидов проходит в безводном тетрагидрофуране с 5-кратным избытком алюмогидрид лития, при кипячении в течение 3-5 дней. N-(азолилалкил)-(1-адамантил)метанамины **5**, **6** получают с выходами от 22 до 44% (Таблица 3).

Полученные N-(азолилалкил)-(1-адамантил)метанамины анализируют методом ЯМР-спектроскопии, результаты анализа приведены в Таблице 4.

Таблица 3 - Выход N-(азолилалкил)-(1-адамантил)метанаминов **5a**, **6a**, **6b**.

Соединение	n	Az	Выход, %
5a	1	Im	44
6a	2	Im	42
6b	2	Trz	22

Таблица 4 - ^1H ЯМР-спектры N-(азолилалкил)-(1-адамантил)метанаминов **5a**, **6a**, **6b**.

Соединение	Данные ^1H ЯМР-спектроскопии, (300 MHz, δ , м.д.; J , Гц, в CDCl_3)
5a	1.55 (м, 6H), 1.69 (м, 6H), 1.97 (м, 3H), 2.26 (д, $J=6.0$ Гц, 1H), 3.20 (с, 1H), 3.52 (к, $J=6.0$ Гц, 2H), 4.04 (т, $J=6.0$ Гц, 2H), 6.98 (с, 1H), 7.08 (с, 1H), 7.54 (с, 1H).
6a	1.53 (д, $J = 2.9$ Гц, 6H), 1.78 – 1.60 (м, 6H), 2.02 – 1.81 (м, 5H), 2.21 (с, 2H), 2.56 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 3.21 (с, 1H), 4.06 (т, $J = 6.9$ Гц, 2H), 6.93 (т, $J = 1.3$ Гц, 1H), 7.06 (т, $J = 1.1$ Гц, 1H), 7.49 (с, 1H).
6b	1.53 (д, $J = 2.9$ Гц, 6H), 1.75 – 1.59 (м, 6H), 2.05-1.95 (м, 5H), 2.23 (с, 2H), 2.55 (т, $J = 6.5$ Гц, 2H), 3.21 (с, 1H), 4.31 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 7.95 (с, 1H), 8.09 (с, 1H).

На заключительном этапе N-(азолилалкил)-(1-адамантил)метанамины **5**, **6** ацилируют арилтиоизоцианатами (рис. 3) при комнатной температуре в ацетонитриле в присутствии

триэтиламина при соотношении реагентов 1:1:1 [11]. Получают N¹-азолилалкил-N¹-(1-адамантил)метил-N³-фенилтиомочевины **8**, **9** с выходом от 43 до 63% (Таблица 5).

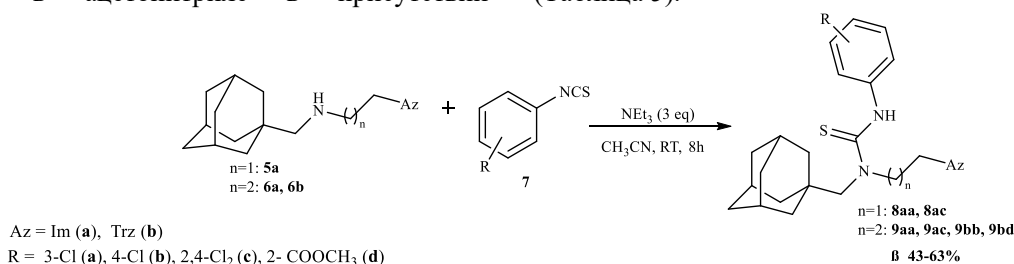


Рис.3. Схема получения N¹-азолилалкил-N¹-(1-адамантил)метил-N³-фенилтиомочевин.

Таблица 5 - Выходы N¹-азолилалкил-N¹-(1-адамантил)метил-N³-фенилтиомочевин **8,9**.

Соединение	n, Az	R	Выход, %	Тпл, °C
8aa	1, Im	3-Cl	43	75-77
8ac	1, Im	2,4-Cl ₂	54	68-70
9aa	2, Im	3-Cl	43	73-75
9ac	2, Im	2,4-Cl ₂	62	54-56
9bb	2, Trz	4-Cl	63	75-77
9bd	2, Trz	2-COOМе	57	46-48

Полученные N¹-азолилалкил-N¹-(1-адамантил)метил-N³-фенилтиомочевины анализируют методом ЯМР-

спектроскопии, результаты анализа приведены в Таблице 6

Таблица 6 - ¹H ЯМР-спектры N¹-азолилалкил-N¹-(1-адамантил)метил-N³-фенилтиомочевин **8,9**

Соединение	Данные ¹ H ЯМР-спектроскопии, (300 MHz, δ, м.д.; J, Гц, в CDCl ₃)
8aa	1.60 (м, 8H, 4CH _{2Ad}), 1.75 (д, 4H, 2CH _{2Ad} , J = 12.6), 2.03 (с, 3H, 3CH _{Ad}), 2.82 (с, 2H, CCH ₂ N), 4.25 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ Im, J = 5.9), 4.50 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ Im, J = 5.9), 7.02 (с, 1H, C ⁴ H _{Im}), 7.11 (с, 1H, C ⁵ H _{Im}), 7.23 (м, 1H, 1CH _{Ar}), 7.32 (м, 1H, CH _{Ar}), 7.41 (т, 1H, 1CH _{Ar} , J = 2.0), 7.51 (с, 1H, C ² H _{Im}), 7.60 (с, 1H, NH).
8ac	1.62 (м, 8H, 4CH _{2Ad}), 1.76 (м, 4H, 2CH _{2Ad}), 2.01 (с, 3H, 3CH _{Ad}), 2.82 (с, 2H, CCH ₂ N), 4.24 (с, 2H, NCH ₂ CH ₂ Im, J = 5.7), 4.46 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ Im, J = 5.7), 7.01 (с, 1H, C ⁴ H _{Im}), 7.08 (с, 1H, C ⁵ H _{Im}), 7.25 (м, 1H, CH _{Ar}), 7.41 (д, 1H, CH _{Ar}), 7.50 (м, 2H, CH _{Ar} , C ² H _{Im}), 7.96 (с, 1H, NH).
9aa	1.58 (м, 12H, 6CH _{2Ad}), 2.02 (с, 3H, 3CH _{Ad}), 2.27 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 7.4), 3.17 (с, 2H, CCH ₂ N), 3.88 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 7.6), 4.00 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 6.9), 6.96 (с, 1H, C ⁴ H _{Im}), 7.06 (с, 1H, C ⁵ H _{Im}), 7.28 – 7.23 (м, 2H, 2CH _{Ar}), 7.35 (с, 1H, C ² H _{Im}), 7.49 (с, 2H, 2CH _{Ar}), 8.10 (с, 1H, NH).
9ac	1.65 (м, 12H, 6CH _{2Ad}), 2.04 (с, 3H, 3CH _{Ad}), 2.29 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 7.5), 3.13 (с, 2H, CCH ₂ N), 3.89 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 7.6), 4.03 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 6.9), 6.97 (с, 1H, C ⁴ H _{Im}), 7.09 (с, 1H, C ⁵ H _{Im}), 7.41 (д, 2H, 2CH _{Ar} , J = 8.6), 7.47 (с, 1H, CH _{Ar}), 7.52 (с, 1H, C ² H _{Im}), 8.11 (с, 1H, NH).
9bb	1.66 (м, 12H, 6CH _{2Ad}), 2.04 (с, 3H, 3CH _{Ad}), 2.42 (с, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im), 3.29 (с, 2H, CCH ₂ N), 3.95 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 6.6), 4.28 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 6.5), 7.30 (с, 4H, 4CH _{Ar}), 7.47 (с, 1H, NH), 7.96 (с, 1H, C ³ H _{Tr}), 8.16 (с, 1H, C ⁵ H _{Tr}).
9bd	1.63 (м, 12H, 6CH _{2Ad}), 1.97 (с, 3H, 3CH _{Ad}), 2.37 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 7.6), 3.48 (с, 2H, CCH ₂ N), 3.94 (с, 3H, COOCH ₃), 4.04 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 7.6), 4.28 (т, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Im, J = 6.8), 7.10 (т, 1H, CH _{Ar} , J = 7.6), 7.54 (т, 1H, CH _{Ar} , J = 7.6), 7.97 (с, 1H, C ³ H _{Tr}), 8.12 (с, 1H, C ⁵ H _{Tr}), 8.15 (с, 1H, CH _{Ar}), 8.83 (д, 1H, CH _{Ar} , J = 8.5), 10.86 (с, 1H, NH).

Полученные соединения были испытаны на фунгицидную активность *in vitro* на шести грибах-фитопатогенах: *Sclerotinia sclerotiorum*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium maniliforme*, *Bipolaris sorokiniana*, *Venturia inaequalis* и *Rhizoctonia solani* (Таблица 7). Установлено, что фунгитоксическое

действие синтезированных тиомочевин **8**, **9** выше, чем у эталона – триадимефона по отношению к трем из шести патогенов. Наиболее перспективна тиомочевина **9bb**, содержащая атом хлора в положении ароматического кольца (**9bb**), полностью подавляющая рост возбудителя парши картофеля.

Таблица 7 – Результаты фунгицидных испытаний N^1 -азолилалкил- N^1 -(1-адамантил)метил- N^3 -фенилтиомочевин **8**, **9**.

№	Соединение	С, мг/л	Подавление развития микроорганизмов, %					
			<i>V. i.</i>	<i>R. s.</i>	<i>F. o.</i>	<i>F. m.</i>	<i>B. s.</i>	<i>S. s.</i>
1	8aa	30	45	56	53	52	61	29
2	8ac	30	45	64	30	48	72	32
3	9aa	30	49	65	54	51	65	29
4	9ac	30	43	85	39	52	64	31
5	9bb	30	49	100	45	56	72	36
6	9bd	30	41	47	42	50	59	24
	Эталон*	30	41	43	77	87	44	61

* - Триадимефон – 3,3-диметил-1-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-(4-хлорфенокси)-бутанон-2

Из результатов испытаний следует, что наличие заместителя – атома хлора в бензольном кольце способствует улучшению фунгицидной активности соединений, кроме того, биологические свойства незначительно улучшаются при увеличении длины алкильной цепочки (примеры **8aa** и **9aa**).

Заключение

Таким образом, была разработана четырехстадийная схема синтеза новых N^1 -азолилалкил- N^1 -(1-адамантил)метил- N^3 -фенилтиомочевин **8**, **9**, исследована их фунгицидная активность, обнаружены фунгитоксичные соединения, превосходящие по активности эталон - триадимефон.

Список литературы

1. Пат. RU2339625C2. Замещенные N-[ω-азол-1-ил]алкил]бензолсульфамиды в качестве средств с антиагрегационной активностью и способы их получения / Попков С.В. и др., 27.11.2008.
2. Shafei M. et al. History of the development of antifungal azoles: A review on structures, SAR, and mechanism of action / Bioorg. Chem. – 2020. – Vol. 104. – 104240.
3. Kazeminejad Z., Marzi M., Shiroudi A., Kouhpayeh S.A. Novel 1, 2, 4-Triazoles as Antifungal Agents / BioMed Research International. – 2022.
4. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. The lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane

derivatives // Chem. Rev. – 2013. – Vol. 113. – P. 3516 – 3604.

5. Pat. EP2145873A1. Nouveaux composes ayant une active protectrice vis-à-vis de l'action de toxins et de virus au mode d'action intracellulaire / Lopez R. et al., 20.01.2010.

6. Pat. WO2008066789A2. Heteroaryl amide derivatives / Hutchison A. J. et al., 05.06.2008.

7. Krasnikov, P. E. et al. The interaction of 1H-azoles with nitrosochlorides of adamantane series / Chem. Heterocycl. Comp. – 2014. – Vol. 50. – №8. – P. 1090 – 1101.

8. Popkov S.V., Skvortsova M.N. A new method for the synthesis of N-(2-aminoethyl)azoles by alkylation of azoles with 2-alkyl-4,5-dihydrooxazoles // Russ. Chem. Bull. – 2006. – Vol. 55. – №10. – P. 1848-1851.

9. Dongxu Z. et al. Highly Chemoselective Transamidation of Unactivated Tertiary Amides by Electrophilic N-C(O) Activation by Amide-to-Acyl Iodide Re-routing / Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2022. – Vol. 61. – e202202794.

10. Jing Q. et al. Sustainable electrocatalytic oxidation of N-alkylamides to acyclic imides using H₂O / Green Chem. – 2024. – Vol. 26. – №1. – P. 306 – 311.

11. Wong E.C.N. et al. Pharmacological evaluation of a novel series of urea, thiourea and guanidine derivatives as P2X7 receptor antagonists // Bioorg. & Med. Chem. Letters. – 2017. – Vol. 27. – P. 2439 – 2442.

УДК 547.735'712.723'572.6

Шамухин Н.С., Попков С.В., Алексеева Е.А.

Синтез тиаурунов и исследование их взаимодействия с метилилирующими реагентами

Шамухин Николай Сергеевич – специалист 3-го года обучения кафедры химии и технологии органического синтеза; shamukhin.kolya@mail.ru;

Попков Сергей Владимирович – к.х.н., доцент, заведующий кафедрой химии и технологии органического синтеза;

Алексеева Екатерина Александровна – ассистент кафедры химии и технологии органического синтеза; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, дом 9.

*Разработан метод синтеза тиаурунов из 2-нитроанилина. Исследовано последовательное действие региоселективных метилилирующих агентов на тиауруны, получены соответствующие 2'-фенил-3H-спиро[бензо[b]тиофен-2,1'-циклопропан]-3-оны.**Ключевые слова:* реакция Кори-Чайковского, 2-нитроацетофенон, 2'-нитрохалконы, тиауруны.**Synthesis of thioaurones and study of their interaction with methylenation reagents**

Shamukhin N. S., Popkov S.V., Alekseeva E.A.

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

*The method for the synthesis of thioaurones from 2-nitroaniline was developed. The sequential action of regioselective methylenation agents on thioaurones was investigated, and the corresponding 2'-phenyl-3H-spiro[benzo[b]thiophene-2,1'-cyclopropane]-3-ones were obtained.**Keywords:* Corey-Chaykovsky reaction, 2-nitroacetophenone, 2'-nitrochalcones, thioaurones.

Реакция Кори-Чайковского широко применяется для метилирования α,β -еноновых систем различными иламиды серы [1]. Региоселективность этого превращения зависит от природы метилирующего реагента. Например, в результате взаимодействия 2-бензилиденциклогексанонов с метилидом диметилсульфоксония получают соответствующие циклопропилкетоны, а затем последовательным действием метилица диметилсульфония получают циклопропилоксираны – промежуточные продукты для синтеза 4-(азол-1-илметил)-1-фенил-5,5-диметилспиро[2.5]октан-4-олов, обладающих фунгицидными свойствами [2]. Аналогичная последовательность превращений предполагалась для синтеза азол-1-илметильных производных на основе 2-бензилиденбензо[*b*]тиофен-3(2H)-онов (тиаурунов). Стоит отметить, что метилирование тиаурунов до соответствующих циклопропилкетонов проводили с помощью диазометана с умеренным выходом до 38% [3]. Важно отметить, что сами по себе тиауруны, ауруны и азауруны (индогениды) демонстрируют широкий спектр биологической активности, в том

числе противоопухолевую, противотуберкулезную, антималярийную, противогрибковую активность [4, 5, 6].

Среди тиаурунов наибольшую цитотоксическую активность против четырех линий раковых клеток проявляют замещенные 4-гидрокси-7-пиперидинокарбонилситиауруны среди которых наиболее перспективно соединение, содержащие 3-бром-4,5-дигидроксибензилиденный фрагмент в своей структуре [4]. Испытания на антимикотическую активность замещенных аурунов и их гетероциклических аналогов выявили, что наиболее фунгитоксичным против грибов семейства *Candida*, в частности вида *Candida albicans*, является 2-(2-пиридилметилен)бензофуран-3(2H)-он [5]. В результате испытаний ряда замещенных азаурунов на антимикобактериальную активность было установлено, что в наибольшей степени подавляет рост как классического штамма *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv, так и мультирезистентных штаммов 1-ацетил-2-(4-бромбензилиден)-2,3-дигидроиндол-3-он [6] (рис. 1).

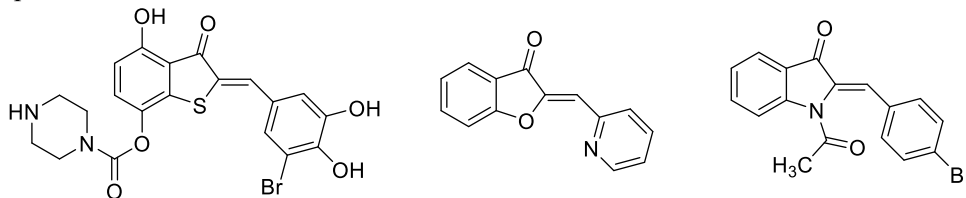
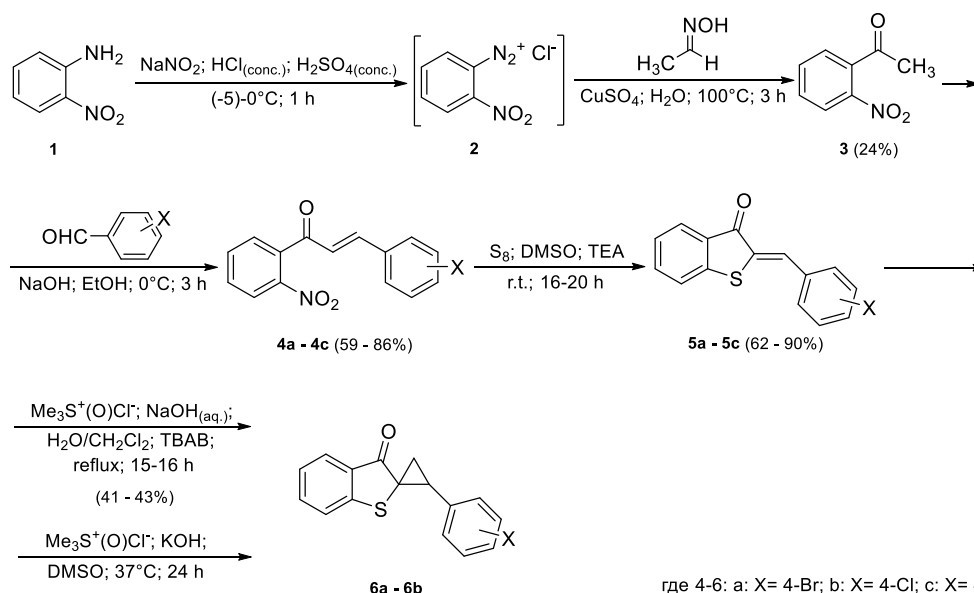


Рис 1. Биологически активные тиауруны, ауруны и азауруны

Для получения тиаурунов **5a – 5c** (рис. 2) была выбрана известная методика [7], согласно которой целевые продукты получали в две стадии из коммерчески доступного 2-нитроацетофенона **3**, в качестве промежуточных продуктов выступали 2'-нитрохалконы **4a – 4d** – продукты конденсации 2-

нитроацетофенона и соответствующих замещенных бензальдегидов.

Сначала синтезировали исходный 2-нитроацетофенон **3** по реакции Бича [8] из соответствующего 2-нитроанилина **1**.

Рис 2. Схема синтеза замещённых 2'-фенил-3Н-спиро[бензо[*b*]тиофен-2,1'-циклопропан]-3-онов **6a – 6b**.

В результате диазотирования анилина **1** в смеси серной и соляной кислот получали соответствующую соль 2-нитрофенилдиазония **2**, которую вводили в реакцию с ацетальдоксимом при катализе сульфатом меди при соотношении реагентов 1:1,5:0,046.

Получение 2-нитроацетофенона **3** с выходом 24% сопровождается образованием побочных продуктов дезаминирования и замещения – нитробензола и 2-нитрохлорбензола.

Таблица 1. Физико-химические свойства и выходы замещённых 2'-нитрохалконов **4a – 4c**.

Заместитель X	Выход, %	¹ H ЯМР спектр, δ, м.д., J, Гц, CDCl ₃
4-Cl	86	6,97 д (1H, (C=O)CH=CH, J ³ =16,1), 7,22 д (1H, (C=O)CH=CH, J ³ =16,1), 7,36 д (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,8), 7,44 д (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,1), 7,51 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,4), 7,67 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3), 7,78 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3).
4-Br	85	6,98 д (1H, (C=O)CH=CH, J ³ =16,1), 7,20 д (1H, (C=O)CH=CH, J ³ =16,1), 7,37 д (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,8), 7,47 – 7,58 м (3H, 3CH _{Ar}), 7,67 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3), 7,78 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3), 8,20 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =8,0).
4-F	59	6,93 д (1H, (C=O)CH=CH, J ³ =16,2), 7,23 д (1H, (C=O)CH=CH, J ³ =16,2), 7,08 т (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,8), 7,44 – 7,56 м (3H, 3CH _{Ar}), 7,66 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3), 7,77 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3), 8,18 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =8,1).

На следующей стадии 2'-нитрохалконы **4a – 4c** получали с выходом 59–86 % (таблица 1) по реакции конденсации Кляйзена-Шмидта 2-нитроацетофенона с замещёнными бензальдегидами в растворе гидроксида натрия в спирте при 0 °C при соотношении реагентов 1:1:1. Далее полученные 2'-нитрохалконы **4a – 4c** вводили в реакцию со смесью серы,

триэтиламина и ДМСО в атмосфере аргона при соотношении реагирующих веществ 1:5:5:5. Взаимодействие в гетерогенной системе проводили в течение 16–20 ч при комнатной температуре. Соответствующие тиауруны **5a – 5c** были получены с выходами от 65 до 90 % (таблица 2).

Таблица 2. Физико-химические свойства и выходы замещённых тиаурунов **5a – 5c**.

Заместитель X	Выход, %	¹ H ЯМР спектр, δ, м.д., J, Гц, CDCl ₃
4-Cl	81	7,30 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3), 7,45 д (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,1), 7,49 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,4), 7,59 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,4), 7,62 д (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,0), 7,88 с (1H, CH=C _{Экзоцикл.}), 7,93 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3).
4-Br	65	7,31 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3), 7,5 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3), 7,55 д (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,8), 7,54-7,64 м (3H, 3CH _{Ar}), 7,86 с (1H, CH=C _{Экзоцикл.}), 7,93 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =8,1).
4-F	90	7,17 т (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,1), 7,30 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =6,6), 7,50 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,4), 7,59 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,4), 7,66 – 7,74 м (2H, 2CH _{Ar}), 7,91 с (1H, CH=C _{Экзоцикл.}), 7,94 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =8,0).

На следующей стадии тиауруны **5a – 5c** вводили в реакцию циклопропанирования по Кори-

Чайковскому с использованием метилица диметилсульфоксония, генерируемого *in situ*. Сначала

по методике аналогичной патенту [2] проводили взаимодействие 2-(4-хлорбензилиден)бензо[*b*]тиофен-3(2*H*)-она **5b** с хлоридом триметилсульфоксония в присутствии гидроксида калия в качестве основания в растворе ДМСО при 37°C при соотношении реагентов 1:1,5:2,5. Однако, по данным ГЖХ-МС, образовалась смесь веществ, содержание в которой целевого продукта составило 18 %. Для циклопропанирования была выбрана альтернативная методика [9], по которой тиауруны **5a** – **5c** вводили в реакцию с хлоридом

триметилсульфоксония в гетерогенной системе дихлорметан-50%-ный водный раствор гидроксида натрия с использованием катализатора межфазного переноса – тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ), при кипячении в течение 15–16 ч при соотношении реагентов 1:1:0,2. Таким образом, получали продукты циклопропанирования – замещённые 2' фенил 3*H* спиро[бензо[*b*]тиофен-2,1'-циклопропан]-3-оны **6a** – **6b** с выходами от 41 до 43 % (таблица 3). Стоит отметить, что целевые продукты получали в виде смеси двух пространственных изомеров.

Таблица 3. Физико-химические свойства и выходы замещённых 2'-фенил-3*H*-спиро[бензо[*b*]тиофен-2,1'-циклопропан]-3-онов **6a** – **6b**.

Заместитель X	Выход, %	¹ H ЯМР спектр, δ, м.д., J, Гц, CDCl ₃
4-Br	41	2,10 дд (1H, 1CH ₂ (циклопроп.), J ³ =8,1, J ² =5,1); 2,30 дд (1H, 1CH ₂ (циклопроп.), J ³ =9,5, J ² =5,2); 3,15 т (1H, 1CH(циклопроп.), J ³ =8,8); 7,10 д (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,8); 7,30 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =4,4); 7,42 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =8,1); 7,48 – 7,61 м (3H, 3CH _{Ar}); 7,87 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,4).
4-Cl	43	2,10 дд (1H, 1CH ₂ (циклопроп.), J ³ =8,1, J ² =5,1); 2,30 дд (1H, 1CH ₂ (циклопроп.), J ³ =9,5, J ² =5,2); 3,17 т (1H, 1CH(циклопроп.), J ³ =8,8); 7,16 д (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,8); 7,29 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,3); 7,35 д (2H, 2CH _{Ar} , J ³ =8,8); 7,42 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,4); 7,56 т (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =8,1); 7,87 д (1H, 1CH _{Ar} , J ³ =7,4).

Разработан пятистадийный метод синтеза новых 2'-фенил-3*H*-спиро[бензо[*b*]тиофен-циклопропан]-3-онов **6a** – **6b**, где на заключительной стадии осуществляется метилирование 2-бензилиденбензотиофен-3(2*H*)-онов (тиаурунов) **5a** – **5c** метилидом диметилсульфоксония с выходом 41-43%.

Список литературы

- Heravi M.M. et al. Developments of Corey-Chaykovsky in organic reactions and total synthesis of natural products // *Current Org. Synt.* – 2016. – Vol. 13. – P. 308-333.
- Патент РФ № 2648240. Замещённые 4-(азол-1-илметил)-1-фенил-5,5-диалкилспиро-[2.5]октан-4-олы, способ их получения (варианты), фунгицидная и рострегуляторная композиции на их основе // Попков С.В. и др. – Заявл. – 23.12.2016; Оpubл. – 23.03.2018.
- Reaction of E-2-Arylidene-1-indanones, Z-Aurones, Z-1-Thioaurones and Z-2-Arylidene-2,3-dihydro-1*H*-indole-3-ones with Diazomethane / A. Levai, T. Patonay / *J. Heterocyclic Chem.* – 1999. – No. 36. – p. 747-753.
- Sutton C. L. et al. Antifungal activity of substituted aurones // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2017. – Vol. 27. – No. 4. – P. 901–903.

- Konieczny M. T. et al. Synthesis and cytostatic activity of 4,7-dihydroxythioaurone derivatives. Effect of B ring substitution on the activity // *Chem. Pharm. Bull.* – 2006. – Vol. 54. – No. 3. – P. 350-353.
- Campaniço A. et al. Azaaurones as potent antimycobacterial agents active against MDR- and XDR-TB // *ChemMedChem.* – 2019. – Vol. 14. – No. 16. – P. 1537-1546.
- Nguyen T. B., Retailleau P. Cooperative activating effect of tertiary amine/DMSO on elemental sulfur: direct access to thioaurones from 2'-Nitrochalcones under mild conditions // *Org. Lett.* – 2018. – Vol. 20. – P. 186–189.
- Патент США № 2001/0005767. Process for the preparation of poly(fluoroalkyl)acetophenones // Kuhnle W. et al. – Заявл. – 22.12.1999. – Оpubл. – 27.02.2000.
- Патент РФ № 2730490. Замещённые 4-(азол-1-илметил)-1,6-бисфенилдишпиро[2.1.2.3]декан-4-олы, способ их получения и фунгицидная композиция на их основе // Попков С. и др. – Заявл. – 21.11.2019; Оpubл. – 24.08.2020.

УДК 542.61

Аристова Т.И.^{1,2}, Королева Е.О.^{1,2}, Скуратова Е.А.¹, Терешенков А.В.¹, Юрасова О.В.¹, Степанов С.И.²

Экстракция редкоземельных элементов моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфорной кислоты

Аристова Татьяна Ивановна – стажер-исследователь, студент 5 курса

Королева Елена Олеговна – младший научный сотрудник, аспирант, koroleva.elena.olegovna@gmail.com;

Скуратова Елена Алексеевна – младший научный сотрудник;

Терешенков Алексей Викторович – научный сотрудник;

Юрасова Ольга Викторовна – к.т.н., начальник лаборатории ТПВОЧ АО «Гиредмет»,

Степанов Сергей Илларионович – д.х.н., проф., заведующий кафедрой ТРЭН.

¹АО «Гиредмет» им. Н.П. Сагина,

Россия, Москва, 111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2. стр.1, этаж 5, пом. VI, ком. 39.

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Данная статья посвящена изучению экстракции редкоземельных элементов моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфорной кислоты из хлоридных и нитратных растворов. Установлено, что наибольшие коэффициенты распределения наблюдаются при экстракции из растворов с показателем кислотности на уровне pH=1-2. Определена емкость экстрагента и влияние степени омыления на эффективность экстракции. Показана принципиальная возможность применения РС-88А для разделения редкоземельных элементов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, экстракция, РС-88А.

Extraction of rare earth elements with mono-2-ethylhexyl ester of 2-ethylhexylphosphoric acid

Aristova T.I.^{1,2}, Koroleva E.O.^{1,2}, Skuratova E.A.¹, Tereshenkov A.V.¹, Yurasova O.V.¹, Stepanov S.I.²

¹JSC «Giredmet», Moscow, Russia

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This article is devoted to the study of rare earth elements extraction by mono-2-ethylhexyl ether of 2-ethylhexylphosphoric acid from chloride and nitrate solutions. It is established that the highest distribution coefficients are observed during extraction from solutions with pH=2. The capacity of the extractant and the effect of the degree of saponification on the extraction efficiency are studied. The fundamental possibility of using RS-88A for the separation of rare earth elements is shown.

Key words: rare earth elements, liquid-liquid extraction, PC-88A.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – это группа из 17 элементов Периодической таблицы, включающая пятнадцать элементов с атомными номерами от 57 до 71, то есть от лантана до лютеция (так называемые лантаноиды), а также скандий (21) и иттрий (39). РЗЭ присутствуют во многих материалах и технологиях, которые мы используем в повседневной жизни. Ядерная энергетика, микроэлектроника, техника высоких магнитных полей, автомобильное производство, нефтехимия не обходятся без материалов, содержащих редкоземельные элементы [1]. Редкоземельные элементы очень важны в технике и электронике, но их трудно получать, поэтому исследования по их извлечению и разделению были и остаются одними из главных направлений в науке. При выделении индивидуальных РЗЭ инженеры-химики сталкиваются с такими проблемами, как близость физико-химических и химических свойств элементов, комплексный характер руд, низкая концентрация РЗЭ элементов в рудах и концентратах [2].

Очистка и разделение лантаноидов представляют собой сложную химическую и технологическую задачу. Для их разделения и очистки используются методы сорбции, осаждения, ионообменной хроматографии, перекристаллизации и экстракции. Жидкостная экстракция является легко поддающимся

контролю и автоматизации методом, а также позволяет осуществлять непрерывный высокопроизводительный технологический процесс [3].

В настоящее время все еще продолжается поиск экстрагентов для коллективного и селективного извлечения РЗЭ. Кроме того, при подборе экстракционной системы необходимо принимать во внимание такие факторы, как время достижения экстракционного равновесия, устойчивость экстрагента, его вязкость, токсичность, температура вспышки, растворимость органической фазы в водной и т.д. Все вышеперечисленные условия необходимы для обеспечения охраны окружающей среды, безопасности сотрудников, работающих на производстве, а также эффективности и экономичности самого процесса. Наиболее примечательными коммерческими катионообменными экстрагентами для разделения РЗЭ являются фосфорорганические кислоты (ФОК) [4].

Моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (РС-88А, P507) представляет собой один из наиболее эффективных экстрагентов для селективного извлечения редкоземельных элементов и актиноидов. Это соединение широко используется в процессах жидкостной экстракции, благодаря своим

уникальным свойствам комплексообразования [5]. Одним из ключевых преимуществ использования РС-88А является его способность работать в растворах с умеренно кислым рН, что снижает коррозионную активность среды. Благодаря своей эффективности, РС-88А нашел широкое применение не только в ядерной химии, но и в металлургии редкоземельных элементов [6].

Целью настоящей работы является изучение экстракции редкоземельных элементов моно-2-этилгексилэфиром 2-этилгексилфосфорной кислоты из хлоридных и нитратных сред.

Экспериментальная часть

Моделльные растворы РЗЭ готовили растворением соответствующих оксидов в азотной или соляной кислотах. Содержание редкоземельных элементов в растворе определяли комплексометрическим титрованием с Трилоном Б. Измерения концентрации РЗЭ в смешанном растворе выполнены в ИАСЦ АО «Гиредмет» методом ИСП-МС.

В качестве экстрагента был использован 95% моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфорной кислоты. Экстракцию РЗЭ проводили при температуре 22 ± 1 °С и соотношении О:В = 1:1, в качестве разбавителя был использован керосин марки ТС-1. Концентрацию экстрагента устанавливали потенциометрическим титрованием на приборе рН-410.

Установлено, что время выхода экстракционной системы на равновесие составляет 10 минут и не зависит от среды или степени димеризованности экстрагента. Увеличение времени экстракции до 24 ч не приводило к изменению коэффициентов распределения.

Наибольшие коэффициенты распределения наблюдаются при экстракции РЗЭ из солянокислых растворов с рН=2 (рис.1). При уменьшении рН до 0 наблюдается снижение коэффициента распределения в 9 раз.

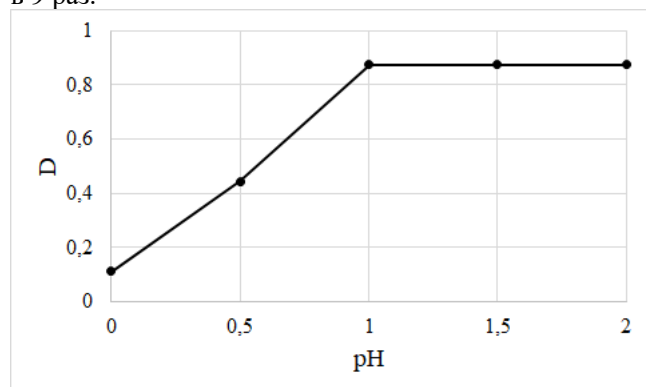


Рис. 1. Зависимость D_{Ln} от рН исходной водной фазы при экстракции 1 М РС-88А из хлоридных сред

Аналогичные результаты наблюдаются и при экстракции из нитратных сред.

Методом насыщения экстрагента установлено, что емкость составляет 0,4 М при экстракции из нитратных сред и 0,2 М при экстракции из хлоридных сред. На изотерме экстракции наблюдается два плато в области от 0,1 до 1 М и от 1,25 до 2 М. Наличие двух

областей плато свидетельствует о смене механизма экстракции, что может быть связано с димеризацией экстрагента в керосине.

Для повышения эффективности экстракционного процесса возможно омыление экстрагента (рис. 2). Омыление проводили прямым контактированием экстрагента с 25% раствором аммиака в течение 10 минут.

Установлено, что при содержании аммиака в экстрагенте более 2 об.% наблюдается образование третьей фазы при экстракции редкоземельных элементов. В области до образования третьей фазы коэффициент распределения увеличивается в два раза при омылении экстрагента 2 об.% аммиака.

При омылении емкость экстрагента увеличивается незначительно. Для азотнокислых сред емкость возрастает с 0,4 М до 0,42 М, а для солянокислых сред емкость не изменилась. Кроме того, омыление РС-88А не приводило к снижению времени экстракции.

Для изучения экстракционной способности РС-88А по отношению ко всему ряду лантаноидов была изучена зависимость коэффициентов распределения от порядкового номера элемента. Исходные хлоридные и нитратные растворы готовили растворением оксидов в соответствующих кислотах. Содержание всех редкоземельных элементов в исходных растворах эквимольное. Эксперимент проводился в области далёкой от насыщения с целью минимизировать влияние емкостных характеристик РС-88А на эффективность экстракции. Установлено, что коэффициент распределения увеличивается с ростом порядкового номера лантаноида. Такое поведение характерно как при экстракции из нитратных, так и хлоридных сред, однако, экстракция из нитратных растворов более эффективна. Максимальные значения D достигаются для тяжелых лантаноидов, что свидетельствует о высокой эффективности их экстракции раствором РС88А. Наибольший коэффициент распределения наблюдается для лютеция и составляет более 1600 для азотнокислых сред и более 5000 для хлоридных.

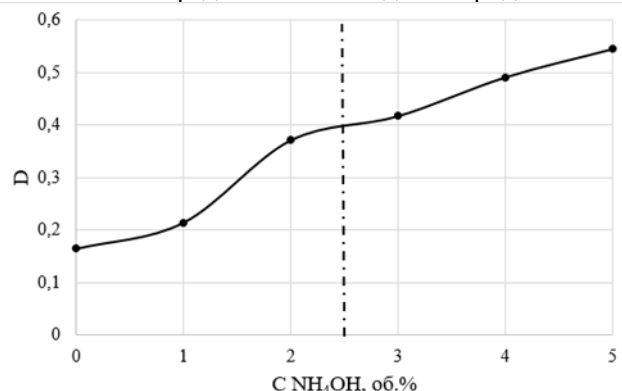


Рис. 2. Зависимость D_{Ln} от степени омыления экстрагента при экстракции 1 М раствором РС-88А из нитратных сред

В области далёкой от насыщения наблюдаются высокие коэффициенты разделения

между РЗЭ. Так, для разделения среднетяжелой группы по линии Gd/Tb наблюдаются коэффициенты разделения $\beta_{\text{Tb/Gd}} = 20,50$ при экстракции из азотнокислых сред и $\beta_{\text{Tb/Gd}} = 9,06$ при экстракции из хлоридных сред. Однако, для разделения редкоземельных элементов легкой группы данный экстрагент менее пригоден. Так, коэффициенты разделения по линии Pr/Nd составляют 1,04 и 1,42 для азотнокислых и солянокислых сред соответственно.

Заключение

Таким образом, в данной работе изучена экстракция редкоземельных элементов моно-2-этилгексилловым эфиром 2-этилгексилфосфорной кислоты. Установлено, что время установления экстракционного равновесия составляет 10 минут и не зависит от среды, из которой происходит извлечение. Наибольшие коэффициенты распределения наблюдаются при экстракции РЗЭ из растворов, показатель кислотности которых составляет $\text{pH}=1-2$. Изучена экстракция редкоземельных элементов из нитратных и хлоридных растворов. Установлено, что экстракция из азотнокислых сред более эффективна. Показана принципиальная возможность разделения редкоземельных элементов с использованием моно-2-этилгексилловым эфиром 2-этилгексилфосфорной кислоты.

*Выполнено в рамках программы развития РХТУ им.
Д.И. Менделеева «Приоритет 2030»*

Список литературы

1. Zepf V. Rare Earth Elements: What and Where They Are. Berlin: Springer, 2013. 150 p.
2. Dushyantha N., Batapola N., Ilankoon I. M. S. K., Rohitha S., Premasiri R., Abeysinghe B., Ratnayake N., Dissanayake K. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production // Ore Geology Reviews. 2020. Vol. 122. P. 103521. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103521
3. El-Nadi Y.A., El-Hefny N.E., Aly H.F. Solvent extraction and recovery of Y(III) and Yb(III) from fluorspar mineral // International Journal of Minerals Metallurgy and Materials. 2013. №20. P. 713-719.
4. Liu T., Chen J. Extraction and separation of heavy rare earth elements: A review // Separation and Purification Technology. 2021. V. 276. P. 1-23.
5. Fu N., Sui Z., Tanaka M. Equilibrium analysis of solvent extraction of yttrium (III) and europium (III) from hydrochloric acid with P507 // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2011. Vol. 21, № 9. P. 2093–2098. DOI: 10.1016/s1003-6326(11)60978-3
6. Chowta S., Mohapatra P. K., Tomar B. S., Michael K. M., Manchanda V. K. Pre-Concentration of Americium (III) from Low Acid Solutions Using an Emulsion Liquid Membrane Containing Pc-88A as the Carrier Extractant // SESTEC-2008. Mumbai: B.A.R.C., 2008.

УДК 544.015.4

Борисов М.Д., Фролова С.И., Французова Т.В., Иванов П.И., Хорошилов А.В.

Температурные границы существования двухфазной системы водный раствор карбамата моноэтаноламина – CO₂ применительно к карбаматному способу разделения изотопов углерода

Борисов Максим Дмитриевич – аспирант 2-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; mr163@mail.ru;

Фролова София Игоревна – аспирант 2-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; frolovasof@yandex.ru;

Французова Татьяна Владимировна – студент 5-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

tv_fran@mail.ru;

Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; freman.doc@mail.ru;

Хорошилов Алексей Владимирович – кандидат химических наук, директор ЦКП им. Д.И. Менделеева; avkhor@inbox.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Представлены результаты определения температуры кристаллизации и кипения водных растворов карбамата моноэтаноламина с исходной концентрацией моноэтаноламина в диапазоне 1 – 3 М при атмосферном давлении.**Ключевые слова: моноэтаноламин, физическая химия, температура кристаллизации, температура кипения***Temperature points of the existence of a two-phase monoethanolamine carbamate – CO₂ aqueous solution system in relation to the carbamate method of carbon isotope separation**

Borisov M.D., Frolova S.I., Francuzova T.V., Ivanov P.I., Khoroshilov A.V.

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

*The article discusses the results of determining the crystallization and boiling point of aqueous solutions of monoethanolamine carbamate with an initial concentration of monoethanolamine in the range of 1-3 M at atmospheric pressure.**Key words: monoethanolamine, physical chemistry, melting point, boiling point***Введение**

Водные растворы аминспиртов широко используются в промышленности для очистки газовых смесей от кислых газов (CO₂ и H₂S), в частности, растворы моноэтаноламина (МЭА). Ранее, органические безводные растворы моноэтаноламина, насыщенные углекислым газом (CO₂), рассматривались в качестве жидкой фазы в карбаматном способе разделения изотопов углерода [1, 2]. Для практического использования указанных растворов необходимо знать границы существования двухфазной системы жидкость – газ, а именно, температуру кристаллизации и температуру кипения жидкой фазы, причем при различном значении исходной концентрации моноэтаноламина в воде.

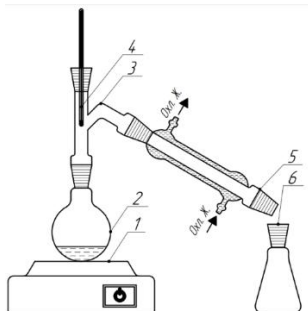
Экспериментальная часть

Рис.1. Установка для простой перегонки жидких веществ: 1 - электрическая плитка; 2 - круглодонная колба; 3 - насадка Вюрца; 4 - ртутный термометр; 5 - прямой холодильник; 6 - приёмная ёмкость.

Показания термометра фиксировались во времени раз в 30 с до тех пор, пока значение температуры не становилось неизменным. За температуру кипения смеси принималось среднее арифметическое последних двадцати сходящихся значений температуры, расположенных на «плато» полученной диаграммы (рис. 2), доверительный интервал экспериментального значения принимался равным погрешности измерения прибора – половина цены деления шкалы термометра: $\Delta t = 0,5^\circ\text{C}$.

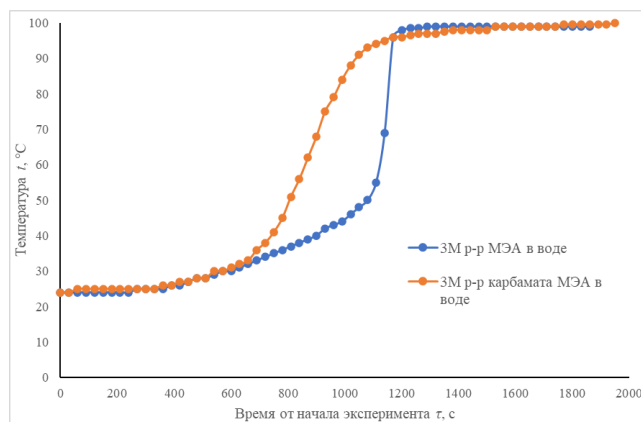


Рис.2. Изменение температуры водных растворов МЭА и карбамата МЭА с исходной концентрацией МЭА 3М во времени τ.

Для растворов с концентрацией 1 и 2 М график изменения температуры имеет схожий вид. Более

резкий выход на плато температуры исходных растворов объясняется тем, что в определённый момент времени происходило вскипание жидкости и образование пузырьков, что и приводило к резкому изменению показаний термометра. В то же время у растворов карбамата МЭА образование пузырьков начиналось в районе 30 °С за счёт десорбции углекислого газа из раствора, поэтому изменение температуры на рис. 2 в этом случае носит более

сглаженный характер. По мере роста температуры карбамат МЭА в воде диссоциирует на исходные вещества – моноэтаноламин и CO₂. На это указывает в том числе и то, что температура кипения растворов с разной исходной концентрацией МЭА приходят к одному значению. Результаты определения температуры кипения растворов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Температура кипения водных растворов МЭА и карбамата МЭА в диапазоне исходных концентраций МЭА 1 – 3 М.

Раствор	Исходная концентрация МЭА C_m , М	Температура кипения	
		$t_{\text{кип.}} \pm \Delta t$, °С	$T_{\text{кип.}} \pm \Delta T$, К
МЭА в воде	1,06	$98,8 \pm 0,5$	$372,0 \pm 0,5$
	2,01	$99,1 \pm 0,5$	$372,2 \pm 0,5$
	2,98	$99,0 \pm 0,5$	$372,1 \pm 0,5$
Карбамат МЭА в воде	0,98	$98,5 \pm 0,5$	$371,6 \pm 0,5$
	1,96	$98,3 \pm 0,5$	$371,4 \pm 0,5$
	2,98	$98,9 \pm 0,5$	$372,0 \pm 0,5$

Температура кристаллизации определялись по методике, аналогичной тем, что описаны в литературных источниках [3, 4]. Для этого была собрана установка представленная на рис. 3.

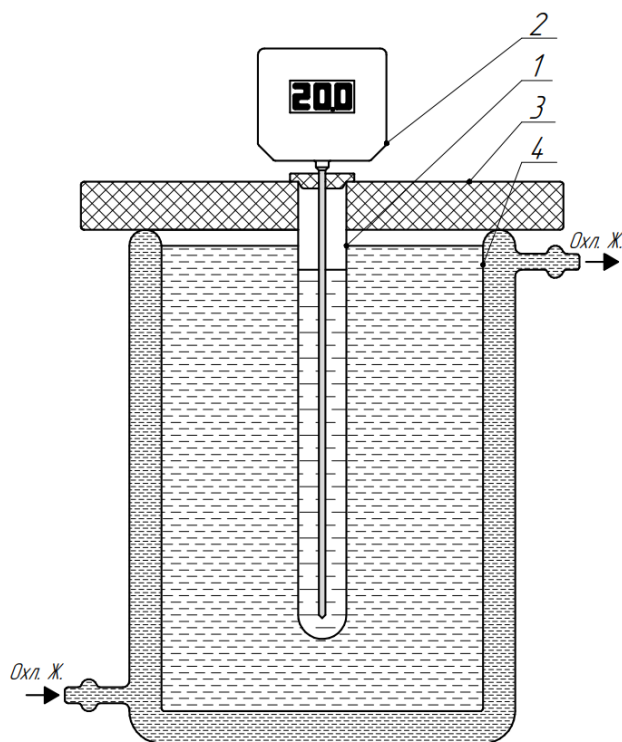


Рис.3. Установка для определения температуры кристаллизации растворов: 1 — пробирка; 2 — электронный термометр; 3 — теплоизолирующая крышка; 4 — термостатирующая ёмкость.

Жидкость, объемом примерно 10 мл, вносилась в пробирку (1), которую закрывали пробкой с закреплённым в ней электронным термометром (2). Термостатирующий стакан (4) с пробиркой

накрывали крышкой (3) из теплоизолирующих материалов для минимизации теплообмена системы с окружающей средой. Суть метода заключается в охлаждении раствора до переохлаждённого состояния, когда в определённый момент происходит самопроизвольная кристаллизация раствора с выделением тепла, что приводит к кратковременному резкому увеличению температуры (рис. 4). В ходе опыта проводилось фиксирование температуры раствора во времени с шагом в 30 с. После полной кристаллизации раствор нагревали до полного перехода кристаллов в жидкость и эксперимент повторяли до получения трёх сходящихся значений.

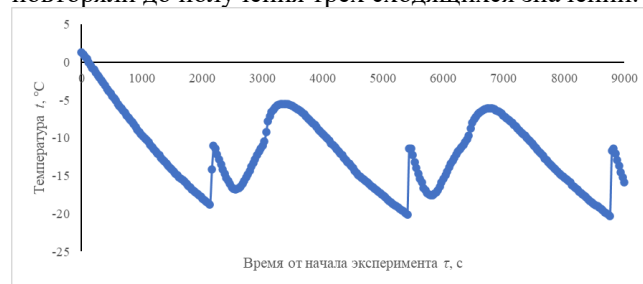


Рис.4. Определение температуры кристаллизации водного раствора карбамата МЭА с исходной концентрацией МЭА 3М во времени t.

Для исходных растворов МЭА и растворов карбамата МЭА, другой концентрации, график имеет абсолютно идентичный вид. Согласно литературным данным [4], температура начала кристаллизации раствора принимается равной температуре наблюдающегося экстремума после скачка температуры, что соответствует по данным [4] температурному гистерезису второго рода для макрообъектов. Результаты определения температуры кристаллизации с проведённой статистической обработкой данных приведены в таблице 2.

Таблица 2. Температуры кристаллизации водных растворов МЭА и карбамата МЭА в диапазоне исходных концентраций МЭА 1 – 3М.

Раствор	Исходная концентрация МЭА C_m , М	Температура плавления		Температура плавления	
		$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл.}, \text{K}$	$t_{пл.} \pm \Delta t, ^\circ\text{C}$	$T_{пл.} \pm \Delta T, \text{K}$
МЭА в воде	1,08	-2,9	270,1	$-2,97 \pm 0,29$	$270,03 \pm 0,29$
		-3,1	269,9		
		-2,9	270,1		
	2,06	-5,3	267,7	$-5,33 \pm 0,23$	$267,67 \pm 0,23$
		-5,3	267,7		
		-5,4	267,6		
	2,99	-8,6	264,4	$-8,70 \pm 0,46$	$264,30 \pm 0,46$
		-8,6	264,4		
		-8,9	264,1		
Карбамат МЭА в воде	1,04	-3,6	269,4	$-3,70 \pm 0,30$	$269,30 \pm 0,30$
		-3,7	269,3		
		-3,8	269,2		
	2,03	-7,4	265,6	$-6,97 \pm 1,13$	$266,03 \pm 1,13$
		-7,0	266,0		
		-6,5	266,5		
	3,07	-11,0	262,0	$-11,27 \pm 1,04$	$261,73 \pm 1,04$
		-11,4	261,6		
		-11,4	261,6		

Для проверки достоверности полученных результатов и корректности работы установки, было проведено сравнение полученных значений температуры кристаллизации растворов МЭА в воде с результатами экспериментов из статьи [3] (таблица

3). В таблицу включены значения температуры плавления водных растворов МЭА, приведенные в статье [3], рассчитанные интерполяцией по линии ликвидуса.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных значений температуры кристаллизации растворов МЭА в воде в диапазоне концентраций 1 – 3М с данными из литературного источника [3].

Концентрация C_m , М	Содержание МЭА x , моль. %	Экспериментально определённая температура плавления $T_{пл. эксп.} \pm \Delta T, \text{K}$	Температура плавления по литературным данным [3] $T_{пл. лит.} \pm \Delta T, \text{K}$	Отн. отклонение Δ , %
1,08	2,04	$270,03 \pm 0,29$	270,99	-0,355
2,06	4,07	$267,67 \pm 0,23$	268,99	-0,492
2,99	6,16	$264,30 \pm 0,46$	266,81	-0,941

Во всех трёх случаях экспериментально полученные значения температуры кристаллизации находились ниже температуры линии ликвидуса – линии температуры начала кристаллизации. Стоит отметить, что расхождение с литературными данными не являются существенными, однако, чем ниже опускается температура термостата, тем большее расхождение может быть в дальнейшем.

Заключение

Выполнено определение температуры кристаллизации и температуры кипения для водных растворов моноэтаноламина и его карбамата в диапазоне значений исходной концентрации МЭА 1 – 3 М. Установлено, что с ростом концентрации аминспирта и карбамата, в рамках установленного диапазона концентраций, температура кипения разных растворов отличаются между собой на величину в пределах доверительных интервалов, то есть, остаются практически неизменными.

С ростом концентрации моноэтаноламина в растворе наблюдается снижение температуры кристаллизации, причем значения температуры кристаллизации находятся ниже линии ликвидуса, что соответствует известным литературным данным.

Также различие температуры кристаллизации между исходными и насыщенными CO_2 водными растворами МЭА варьируется от 0,7 К для 1М растворов до 2,4 К для 3М растворов.

Работа выполнена с использованием оборудования, предоставленным ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Agrawal, J. P. Fractionation of Oxygen-18 and Carbon-13 Isotopes by Chemical Exchange of Carbon Dioxide with Amine Carbamates // Separation Science, 1971, V. 6, P. 819–829.
2. Agrawal, J. P. Enrichment of Carbon-13 by Chemical Exchange of Carbon Dioxide with Amine Carbamates in Nonaqueous Solvents. Separation Science, 1971, V. 6, P. 831–839.
3. Yu. P. Klapshin, I. A. Solonina, M. N. Rodnikova, M. R. Kiselev, A. V. Khoroshilov, S. V. Makaev, Phase diagram of the water–monoethanolamine system, Mendelev Commun., 2020, V. 30, No. 4, P. 534–536.
4. В. Д. Александров, Е. А. Покинтелица, А. Ю. Соболев, Термический гистерезис при плавлении и кристаллизации макрообъектов, ЖТФ, 2017, том 87, выпуск 5, стр. 722–725.

УДК 66.096.3

Викулов Д.Д., Растунова И.Л., Букин А.Н., Вораксо И.А., Марунич С.А., Мосеева В.С., Чеботов А.Ю.

Дейтеро-водородный обмен бензола в условиях прямотока

Викулов Дмитрий Дмитриевич – аспирант 2-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; vikulov.d.d@muctr.ru.

Растунова Ирина Леонидовна – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики;

Букин Алексей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Вораксо Иван Андреевич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Марунич Сергей Андреевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Мосеева Валерия Сергеевна – кандидат технических наук, ведущий инженер кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Чеботов Александр Юрьевич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены особенности кинетики изотопного обмена водорода в бензоле на гетерогенном катализаторе в условиях прямотока. Показана принципиальная возможность замещения протия на дейтерий в молекуле бензола в системе бензол – оксид дейтерия – водород. Качественно исследована активность образцов катализаторов на основе платины и/или палладия в отношении реакции дейтеро-водородного обмена бензола.

Ключевые слова: дейтеробензол; дейтеро-водородный обмен; гетерогенный катализатор; дейтерированные органические соединения.

Deuterium-hydrogen exchange of benzene under co-current conditions

Vikulov D.D., Rastunova I.L., Bukin A.N., Vorakso I.A., Marunich S.A., Moseeva V.S., Chebotov A.Yu.

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

The article discusses the kinetics of hydrogen isotope exchange in benzene on a heterogeneous catalyst under co-current conditions. The fundamental possibility of replacing protium with deuterium in the benzene molecule in the benzene – deuterium oxide – hydrogen system is shown. The catalytic activity of platinum and/or palladium-based catalysts in the deuterium-hydrogen exchange of benzene was qualitatively studied.

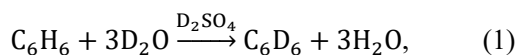
Key words: deuterobenzene; deuterium-hydrogen exchange; heterogeneous catalyst; deuterated organic compounds.

Введение

Дейтерированные органические соединения широко применяются как внутренние стандарты в масс-спектрометрии, как индикаторы при исследовании путей обмена веществ, как сырьё для синтеза дейтерозамещённых аналогов лекарственных препаратов, а также в качестве материала для производства органических светодиодов (OLED) с улучшенными характеристиками [1].

Особые свойства дейтерированных органических соединений обусловлены кинетическим изотопным эффектом, который связан с различием нулевых энергий колебаний связей C–H и C–D, причём для последней величина энергии ниже [2].

С момента открытия в 1932 году Г. Юри стабильного изотопа водорода – дейтерия – за сравнительно короткий промежуток времени было предпринято заметное количество попыток мечения органических соединений, в частности, бензола. Так, например, в работах [3 и 4] описан способ получения дейтеробензола C₆D₆, основанный на реакции (1)



где D₂SO₄ с концентрацией порядка 90 % используется в качестве катализатора изотопного

обмена

водорода – донора дейтона.

С точки зрения выхода целевого продукта и возможности региоселективного мечения особого внимания заслуживают методы, основанные на гетерогенном катализе дейтеро-водородного обмена ароматических углеводородов. Так, в работе [5] сообщается о высокой эффективности дейтеро-водородного обмена в системе (Bn–R) – D₂O – H₂ в бензильных (C₆H₅CH₂R) положениях. Используемый катализатор – палладий на углеродном носителе (Pd/C) (содержание Pd ~ 10 % масс.). Температура процесса – примерно 50 °C.

В настоящей работе было проведено сравнение каталитической активности двух гетерогенных катализаторов – палладиевого и платинового на неорганическом носителе. Цель работы – оптимизация процесса дейтеро-водородного обмена в бензоле для получения дейтеробензола – C₆D₆.

Экспериментальная часть

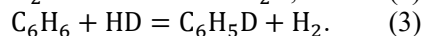
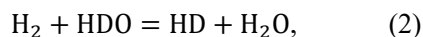
В экспериментах использовались образцы катализаторов Pd/Al₂O₃ (содержание палладия около 10,5 % вес.) и Pt/Al₂O₃ (содержание платины около 3,5 % вес.). Характеристики образцов металл/носитель представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Содержание Pd или Pt, % вес.
Pd/Al ₂ O ₃	313 ± 16	0,35 ± 0,05	5,0 ± 0,2	10,5 ± 0,5
Pt/Al ₂ O ₃	135 ± 7	0,24 ± 0,02	7,4 ± 0,4	3,5 ± 0,2

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. Газ-носитель – аргоно-водородная смесь – параллельно насыщался парами C₆H₆ и HDO в насытителях. Насыщенный газ направлялся в прямоточный реактор, заполненный исследуемым катализатором. Объем катализатора ~ 10 см³, высота слоя ~ 17 см. В каталитическом

реакторе проходил изотопный обмен в газовой фазе по реакциям (2) и (3):



Пары C₆H₅D и H₂O после реактора конденсировались в холодильнике. Полученная смесь монодейтеробензола и воды разделялась и анализировалась.

Определение концентрации дейтерия в бензоле после изотопного обмена проводилось методом ИК-Фурье спектроскопии согласно данным, приведенным в статьях [6–8]. Спектры записывались на приборе Thermo Scientific Nicolet iS10.

Параметры экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры экспериментов

Температура в насытителях, °С	Температура в реакторе, °С	Поток паров C ₆ H ₆ , моль/ч	Поток паров HDO, моль/ч	Поток H ₂ , моль/ч	Концентрация дейтерия в HDO, % ат.	Время контакта, с	Газ-носитель
60	75 ÷ 175	0,28 ± 0,01	0,47 ± 0,02	0,054 ± 0,002	14,7 ± 0,4	~ 1	Ar + H ₂

Примечание: время контакта оценивается как отношение длины каталитического слоя к скорости газ-носителя по реактору

Фрагменты ИК-спектров бензола до и после обмена представлены на рисунках 1 и 2. Через точку с запятой указаны соответственно волновые числа (см⁻¹) и величина пропускания (%).

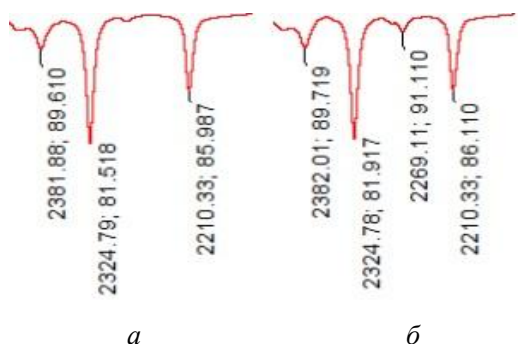


Рис. 1. Фрагмент ИК-спектра бензола:

а – до обмена; б – после обмена на Pd/Al₂O₃ при 150 °С

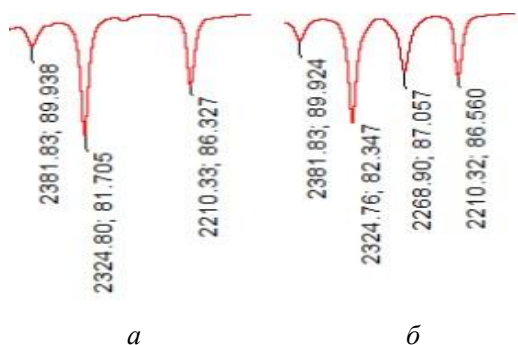


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра бензола:

а – до обмена; б – после обмена на Pt/Al₂O₃ при 150 °С

Как видно из рисунков 1 и 2, после изотопного обмена в ИК-спектре бензола появляется пик в

области 2269 см⁻¹, что, согласно данным [7], соответствует валентным колебаниям связи C–D в монодейтеробензоле – C₆H₅D. При этом после обмена на Pt/Al₂O₃ поглощение при данной частоте заметно выше, чем на Pd/Al₂O₃. Для качественной оценки эффективности катализаторов определены концентрации дейтерия в монодейтеробензоле после обмена при температурах 100, 150 и 175 °С (Табл. 3).

Таблица 3. Результаты экспериментов

Температура реакторе, °С	Концентрация дейтерия в C ₆ H ₅ D, % ат.	
	Pd/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃
100	обмен не идет	3,9 ± 0,2
150	3,5 ± 0,1	8,8 ± 0,3
175	2,8 ± 0,1	9,4 ± 0,4

Из данных таблицы 3 видно, что образец Pt/Al₂O₃ в отношении дейтеро-водородного обмена бензола в системе C₆H₆ – HDO – H₂ работает эффективнее, чем Pd/Al₂O₃. Так, при температуре 100 °С на Pd/Al₂O₃ обмен не идет, в то время как на Pt/Al₂O₃ достигаемый уровень концентрации дейтерия в монодейтеробензоле составляет 3,9 % ат. С другой стороны, при обмене на Pd/Al₂O₃ не наблюдается тенденции к увеличению концентрации дейтерия с ростом температуры, тогда как для Pt/Al₂O₃ прослеживается положительная температурная корреляция.

Заключение

По результатам исследования образцов катализаторов можно сделать вывод о том, что каталитический дейтеро-водородный обмен бензола протекает при температуре не менее 100 °С, причем

наиболее интенсивно при температуре $> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Высокая эффективность катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обуславливает его потенциальную применимость при разработке технологии получения C_6D_6 методом химического изотопного обмена в системе $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{D}_2\text{O} - \text{H}_2$.

Авторы выражают благодарность ЦКП им. Д.И. Менделеева за выполнение анализов, необходимых для определения свойств образцов катализаторов

Выполнено в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030»

Список литературы

1. Atzrodt J. et al. Deuterium- and Tritium-Labelled Compounds: Applications in the Life Sciences // *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. Vol. 57, № 7. P. 1758–1784.
2. O’Ferrall R.A.M. A pictorial representation of zero-point energy and tunnelling contributions to primary hydrogen isotope effects / *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2010. Vol. 23, № 7. P. 572–579.
3. Ingold C.K., Raisin C.G., Wilson C.L. Direct Introduction of Deuterium into Benzene without Heterogeneous Catalysis / *Nature*. 1934. Vol. 134. P. 734.
4. Ingold C.K. et al. 212. Structure of benzene. Part II. Direct introduction of deuterium into benzene and the physical properties of hexadeuterobenzene // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. The Royal Society of Chemistry, 1936. № 0. P. 915–925.
5. Kurita T. et al. Efficient and Convenient Heterogeneous Palladium-Catalyzed Regioselective Deuteration at the Benzylic Position // *Chemistry – A European Journal*. 2008. Vol. 14, № 2. P. 664–673.
6. Bertie J.E., Keefe C.D. Infrared intensities of liquids XXII: Optical and dielectric constants, molar polarizabilities, and integrated intensities of liquid benzene- d_6 at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ between 5000 and 450 cm^{-1} // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. 1998. Vol. 362, № 1. P. 91–108.
7. Bertie J.E., Apelblat Y., Keefe C.D. Infrared intensities of liquids. Part XXIII. Infrared optical constants and integrated intensities of liquid benzene- d_1 at 25°C // *Journal of Molecular Structure*. 2000. Vol. 550–551. P. 135–165.
8. Bertie J.E., Keefe C.D. Infrared intensities of liquids XXIV: optical constants of liquid benzene- h_6 at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ extended to $11,5\text{ cm}^{-1}$ and molar polarizabilities and integrated intensities of benzene- h_6 between 6200 and $11,5\text{ cm}^{-1}$ // *Journal of Molecular Structure*. 2004. Vol. 695–696. P. 39–57.

УДК 542.973: 544.478:

Гурьянова А.А., Пшеницын М.Б., Ефимов С.Е., Боева О.А.

Каталитические свойства оксида железа в реакции орто-пара конверсии протия

Гурьянова Анастасия Алексеевна – студент; guryanovaanast@yandex.tu

Ефимов Сергей Андреевич – аспирант;

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант;

Боева Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва,

125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе исследованы каталитические свойства образца α -Fe₂O₃ в реакции орто-пара конверсии протия при 77 К. Рассчитаны значения удельной каталитической активности образца. Выявлено, что реакция орто-пара конверсии протия при температуре 77 К проходит по магнитному механизму.

Ключевые слова: оксид железа, орто-пара конверсия, магнитный механизм.

Catalytic properties of iron oxide in the ortho-para conversion reaction of protium

Guryanova A.A., Pshenitsyn M.B., Efimov S.A., Boeva O.A.

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

The paper investigates the catalytic properties of the α -Fe₂O₃ sample in the ortho-para conversion reaction of protium at 77 K. The values of specific catalytic activity of the sample were calculated. It is revealed that the ortho-para conversion reaction of protium at 77 K proceeds by magnetic mechanism.

Key words: iron oxide, ortho-para conversion, magnetic mechanism.

Введение

Среди различных форм возобновляемой энергии водород считается идеальным энергоносителем из-за его уникальных свойств, высокой плотности энергии, разнообразных форм применения и экологичности [1].

Орто-пара конверсия водорода применяется при получении и хранении жидкого водорода с целью минимизации его потерь, так как пара-водород является более устойчивой формой в жидком состоянии.

Орто-водород и пара-водород представляют собой две формы, имеющие разные спины ядер атомов в молекуле водорода [2]. Соотношение форм определяется температурой.

В данной работе рассмотрены каталитические свойства α -Fe₂O₃ в низкотемпературной реакции орто-пара конверсии протия. Исследования проводились при T=77 К и P=0,5 торр. Для выяснения механизма реакции орто-пара конверсии проведен H₂ – D₂ обмен при тех же условиях.

Объект исследований

Объектом исследований является оксид железа α -Fe₂O₃.

Характеристики катализатора: удельная площадь поверхности = 100 м²/г; общий объем пор = 0,24 см³/г; насыпная плотность = 1,3 г/см³; температура активации = 120 °С; объемная константа скорости реакции = 1·10⁻³ моль/с·см³.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследования каталитической активности образца в реакции орто-пара конверсии протия проводились при 77 К в разные дни с интервалом в 7 дней. Сняты кинетики протекания реакций и рассчитаны значения константы скорости реакции и удельной каталитической активности, отнесенной на массу навески и на общую поверхность образца. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. - Рассчитанные по экспериментальным данным значения удельной каталитической активности в отношении реакции орто-пара конверсии водорода на образце α -Fe₂O₃

T, К	$k_0 \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$	$k_{0,\text{ср}} \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$	$K_{\text{уд}} \cdot 10^{-11}, \text{молекул} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^2$	$K_{\text{уд,ср}} \cdot 10^{-11}, \text{молекул} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^2$	$K_{\text{уд}}^* \cdot 10^{-17}, \text{молекул} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	$K_{\text{уд,ср}}^* \cdot 10^{-17}, \text{молекул} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$
(1) 77	1,3	1,4	6,2	6,8±0,9	6,1	6,7±0,9
	1,6		7,5		7,4	
	1,5		7,1		6,9	
	1,4		6,5		6,4	
(2) 77	1,4	1,4	6,5	6,9±0,9	6,4	6,8±1,0
	1,4		6,9		6,9	
	1,5		7,3		7,2	

Сопоставим результаты, полученные при измерении $K_{\text{уд}}$ в разные дни. Средние значения составили: для (1) $K_{\text{уд,ср}} = (6,7 \pm 0,9) \cdot 10^{17}$

молекул·с⁻¹·г⁻¹, для (2) $K_{\text{уд,ср}} = (6,8 \pm 1,0) \cdot 10^{17}$ молекул·с⁻¹·г⁻¹. Важно отметить стабильность

работы катализатора, значения активности воспроизводятся и не изменяются в течение недели.

Высокая удельная каталитическая активность и высокий магнитный момент оксидной формы железа дают возможность предположить, что реакция орто-пара конверсии протия проходит по магнитному механизму.

Известно два возможных механизма протекания реакции орто-пара конверсии протия: магнитный механизм и химический. По химическому механизму орто-пара конверсия идет в том случае, если на поверхности есть диссоциированная форма водорода. Адсорбционные исследования показали, что наблюдается только физическая адсорбция, то есть на поверхности есть только молекулярная форма водорода. Для дополнительного подтверждения была проведена реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода при тех же условиях. Реакция не наблюдалась, так как на поверхности катализатора отсутствует атомарная форма хемосорбированного водорода. Из этого следует, что орто-пара конверсия происходит по магнитному механизму.

Недостатком данного катализатора является его низкая механическая прочность, спрессованные гранулы из оксида железа рассыпаются и превращаются в порошок, который может уноситься газовой фазой водорода в проточном каталитическом реакторе.

Заключение

Результаты проведенных адсорбционных исследований и $H_2 - D_2$ обмена подтверждают, что на

катализаторе $\alpha-Fe_2O_3$ возможна только физическая адсорбция водорода при 77 К, а реакция орто-пара конверсии протия протекает по физическому (магнитному) механизму. Определена удельная каталитическая активность, равная $K_{уд} = (6,8 \pm 1,0) \cdot 10^{17}$ молекул/с·г. Показана стабильность каталитической активности.

Работа выполнена в рамках программы развития PXTU им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

The work is performed in the framework of the development program "Priority-2030" of the Mendelev University of Chemical Technology of Russia.

Список литературы

1. Huan Yang, Jiarui Wang, Jian Wen, Haolin Xie, Assessment of machine learning models and conventional correlations for predicting heat transfer coefficient of liquid hydrogen during flow boiling// International Journal of Hydrogen Energy, Volume 49, Part B, 2024, Pages 753-770, ISSN 0360-3199
2. Pan Xu, Jian Wen, Ke Li, Simin Wang, Yanzhong Li, Review of the continuous catalytic ortho-para hydrogen conversion technology for hydrogen liquefaction, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 62, 2024, Pages 473-487, ISSN 0360-3199.

УДК 621.039.322.4

Дубров Н.А., Шарвадзе Е.Г., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Влияние концентрации щелочи на скорость изотопного обмена между водой и хлороформом

Дубров Никита Алексеевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);

Шарвадзе Елена Георгиевна, студентка 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);

Вораксо Иван Андреевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: vorakso.i.a@muctr.ru;

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., доц. заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики.

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

В работе представлены результаты исследования влияния концентрации щелочи на скорость изотопного обмена между водой и хлороформом – одного из способов получения хлороформа-d, растворителя для спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Показано, что наблюдаемая константа скорости реакции увеличивается с ростом концентрации щелочи в воде.

Ключевые слова: дейтерированные растворители, дейтерохлороформ, химический изотопный обмен, гомогенный катализ.

The effect of alkali concentration on the rate of isotopic exchange between water and chloroform

Dubrov N.A., Sharvadze E. G., Vorakso I.A., Chebotov A.Y., Rastunova I.L.

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

The paper presents the results of a study of the effect of alkali concentration on the rate of isotopic exchange between water and chloroform, one of the methods for obtaining chloroform-d, a solvent for nuclear magnetic resonance spectroscopy. It is shown that the observed reaction rate constant increases with increasing alkali concentration in water.

Key words: deuterated solvents, deuteriochloroform, chemical isotope exchange, homogeneous catalyst.

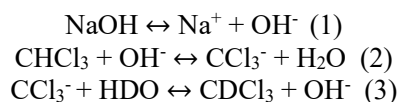
Введение

В настоящее время дейтерированные соединения являются активно обсуждаемой темой [1, 2]. Причиной этому является то, что при замене атома протия на атом дейтерия в органическом соединении, изменяются физико-химические свойства вещества. Дейтеросоединения нашли применение во многих областях науки. Их используют в органической, полимерной, медицинской и аналитической химии.

Использование дейтерированных растворителей особенно востребовано в различных методах анализа, например, в ЯМР-спектроскопии, где при снятии протонных спектров необходимо, чтобы протий содержался только в исследуемых соединениях и отсутствовал в растворителе [3]. Так как растворителями чаще всего являются углеводороды, содержащие большое количество атомов протия, их необходимо заменить на дейтерий. Одним из таких растворителей является хлороформ. Для минимизации затрат и возможности повторно использовать дейтерохлороформ важно оптимизировать процесс производства.

В системе вода-хлороформ обмен дейтерия и протия происходит на границе раздела фаз, а его скорость зависит от ряда факторов: наличие и концентрация катализатора, температура дисперсность эмульсии, определяющая поверхность контакта фаз. Щелочи, такие как NaOH или KOH, существенно влияют на кинетику этого процесса [4]. Они действуют как катализаторы, депротонируя хлороформ, что облегчает образование

промежуточного карбаниона, способного взаимодействовать с дейтерированной водой. При щелочном катализе реакция изотопного обмена водорода между водой и хлороформом протекает через следующие стадии:



Изучение влияния щелочи и её концентрации на изотопный обмен в системе вода-хлороформ важно для оптимизации методов синтеза дейтерированных соединений.

Методика проведения эксперимента

Изучение кинетики реакции изотопного обмена водорода между водой и хлороформом проводили в статическом режиме в нескольких параллельно работающих реакторах, в которые помещали одинаковые количества реакционной смеси. Контроль количества реагентов осуществляли весовым методом с помощью аналитических весов AND HR-150AZG. Реактор представлял из себя термостатируемую колбу с магнитной мешалкой. Температура в колбах поддерживалась жидкостным термостатом. Время реакции определялось работой магнитной мешалки. После остановки последней реакционная смесь расслаивалась, после чего шприцом производили отбор нижней фазы (хлороформа) для изотопного анализа.

Скорость реакции изотопного обмена характеризовали значением наблюдаемой константы скорости [5]:

$$k = \frac{-\ln(1-F)}{\tau}, \quad (4)$$

где τ – время реакции, с; F – степень обмена реакции изотопного обмена, рассчитанная по формуле:

$$F = \frac{x_1 - x_0}{x^* - x_0} = \frac{x_1}{x^*}, \quad (5)$$

где x_1 – концентрация дейтерия в хлороформе в момент времени τ , ат. доли; x_0 – начальная (природная) концентрация дейтерия в хлороформе, ат. доли; x^* – равновесная концентрация дейтерия в хлороформе ат. доли, определяемая с помощью уравнений материального баланса и коэффициента разделения (α):

$$n_y(y_0 - y^*) = n_x(x^* - x_0), \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{x^*(1-y^*)}{y^*(1-x^*)}, \quad (7)$$

где n_x, n_y – количество водорода (протий и дейтерий) в хлороформе и воде, соответственно, г-ат; y^* – равновесная концентрация дейтерия в воде, ат. доли; y^* – начальная концентрация дейтерия в воде, соответственно, ат. доли.

Изотопный анализ хлороформа осуществляли методом ИК-Фурье спектроскопии на приборе Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10, с помощью измерительной кюветы Thermo Fisher Scientific Specac™ Omni-Cell™ с окнами из CaF_2 и длиной оптического пути 0,015 мм по построенным ранее градуировочным зависимостям оптической плотности при волновых числах, соответствующих колебаниям связи C-H или C-D [6].

Следует отметить, что вода, растворённая в процессе изотопного обмена в хлороформе, не влияет на изотопный анализ проб. На рисунке 1 представлены спектры воды природного изотопного состава, тяжёлой воды ($[D] > 99,9$ ат. %), а также пробы хлороформа после реакции изотопного обмена. На спектре пробы видно отсутствие характерных для воды полос поглощения.

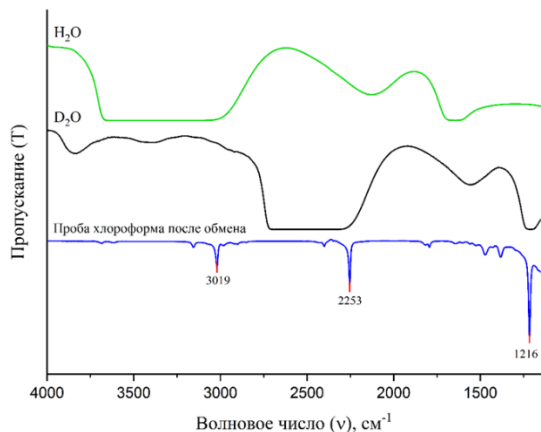


Рис. 1. ИК-спектры воды природного изотопного состава, тяжёлой воды ($[D] > 99,9$ ат. %), а также пробы хлороформа после реакции изотопного обмена

Результаты экспериментов и их обсуждение

В результате серии экспериментов было выявлено, что при изотопном обмене между водой и хлороформом тяжёлый изотоп концентрируется в органической фазе. Исследование влияние температуры на кинетику реакции изотопного обмена между водой и хлороформом проводилось в диапазоне 298-323 К и концентрации NaOH 0,1 М. При дальнейшем нагреве смесь начинает кипеть. Кинетические графики в координатах уравнения первого порядка представлены на рисунке 2.

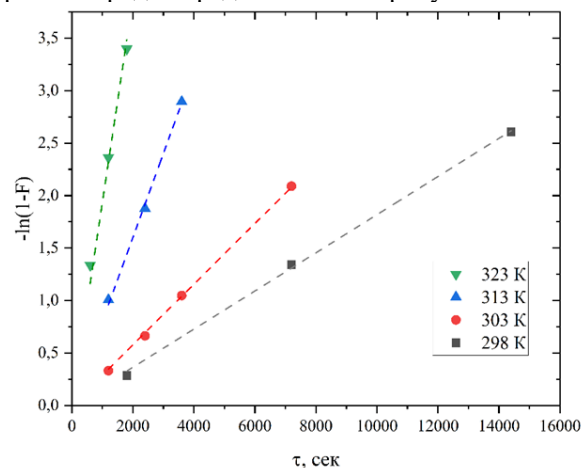


Рис. 2. Кинетика реакции изотопного обмена между водой и хлороформом в диапазоне температур 298-323 К

При увеличении температуры на 25 градусов скорость наблюдаемая константа скорости реакции возрастает практически на порядок: $k^{298\text{K}} = (1,82 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $k^{323\text{K}} = (17,19 \pm 0,85) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

С целью оптимизации процесса синтеза дейтерированного хлороформа была проведена серия экспериментов по исследованию кинетики реакции изотопного обмена между водой и хлороформом в зависимости от концентрации NaOH (в диапазоне концентраций 0,05-1 М) и KOH (в диапазоне концентраций 0,05-0,1 М) при температуре 298 К. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние концентрации щёлочи на значение наблюдаемой константы скорости реакции при $T=298 \text{ K}$

Щелочь	Концентрация щелочи, М	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
NaOH	0,05	$0,48 \pm 0,07$
	0,1	$1,82 \pm 0,10$
	0,5	$3,14 \pm 0,24$
	1,0	$3,61 \pm 0,31$
KOH	0,05	$0,71 \pm 0,11$
	0,1	$1,79 \pm 0,22$

Из данных, представленных в таблице, можно сделать вывод, что резкое увеличение (на порядок) наблюдается при увеличении концентрации щёлочи с 0,05 М до 0,1 М, дальнейшее же увеличение концентрации щёлочи в 10 раз привело к росту значения наблюдаемой константы скорости только в 2 раза.

Оптимальной концентрацией щёлочи для получения дейтерированного хлороформа

представляется 0,1 М, т.к. дальнейшее увеличение концентрации не приводит к существенному улучшению кинетики реакции, но сопровождается большим изотопному разбавлению воды на стадии приготовления щелочи. Вопрос об оптимальной температуре видится дискуссионным, т.к. увеличение температуры также повлияет и на кинетику побочных реакций, что негативно скажется на химической чистоте получаемого продукта. Данный тезис требует дополнительных исследований.

Заключение

В результате проведенных экспериментов было исследовано влияние температуры и концентрации щелочи на скорость изотопного обмена между хлороформом и водой. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации процесса синтеза дейтерированного хлороформа – одного из основных растворителей, применяемых в спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

Список литературы

1. Барановский А.В., Аверькова М.А., Литвиновская Р.П. Особенности спектральных характеристик брассиностероидов ряда 24-эпибрассинолида и 6-дезоксо-24-эпитеастерона в

спектрах ЯМР в дейтеропиридине и дейтерохлороформе // Журнал Прикладной Спектроскопии. 2022. Т. 89, №2. С. 162-169. DOI: 10.47612/0514-7506-2022-89-2-162-169

2. Zhang X., Cheng Xu. Electrochemical Reductive Functionalization of Alkenes with Deuteriochloroform as a One-Carbon Deuteration Block // Organic Letters. Vol. 24, No. 47. P.8645-8650. DOI: 10.1021/acs.orglett.2c03443

3. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. – М.: Мир, 1992.–Т. 10.– 403с.

4. Баженова М.А., Шалыгин В.А. Изотопный обмен водорода в системах вода-хлороформ и вода-ацетон // Успехи в химии и химической технологии. 2005. Т. XIX, № 8 (56). С. 107-110.

5. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.

6. Харьковская С.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Анализ изотопной чистоты дейтерохлороформа методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье в широкой области концентраций // Успехи в химии и химической технологии. 2024. Т. XXXVIII, № 10 (289). С. 51-54.

УДК 546.59: 546.57: 544.478

Ефимов С.А., Гурьянова А.А., Пшеницын М.Б., Антонов А.Ю., Боева О.А.

Исследование катализаторов на основе серебра и золота методами термопрограммируемого окисления и восстановления

Ефимов Сергей Андреевич – аспирант; sir10.efimov@mail.ru

Гурьянова Анастасия Алексеевна – студентка 5-го курса;

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант;

Антонов Алексей Юрьевич – к.х.н., ведущий инженер;

Боева Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе исследованы свойства наночастиц серебра и золота с помощью метода термопрограммируемых реакций восстановления и окисления. Получены профили данных реакций для моно- и биметаллических систем. Выявлено, что свойства получаемых частиц зависят от способа нанесения прекурсоров.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, золото, биметаллические наночастицы

Study of catalysts based on silver and gold by temperature-programmed oxidation and reduction methods

Efimov S.A., Guryanova A.A., Pshenitsyn M.B., Antonov A.Yu., Boeva O.A.

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

The paper studies the properties of silver and gold nanoparticles using the method of temperature-programmed reactions of reduction and oxidation. The profiles of these reactions for mono- and bimetallic systems are obtained. It is revealed that the properties of the obtained particles depend on the method of applying precursors.

Key words: nanoparticles, silver, gold, bimetallic nanoparticles

Введение

В работе [1] исследованы каталитические свойства образцов на основе монометаллических (Au, Cu) и биметаллических наночастиц Au_nCu_m в реакциях гомомолекулярного обмена водорода [1]. Показано, что в смешанных биметаллических частицах наблюдается синергетический эффект в увеличении каталитических свойств за счет взаимодействия металлов. В данной работе исследуются системы на основе золота и серебра методами термопрограммируемого восстановления (ТПВ) и окисления (ТПО).

Методика исследования

Образцы синтезировались пропиткой носителя растворами солей металлов (прекурсоров). В качестве прекурсоров использованы: $AgNO_3$ (х.ч., ЛЕНРЕАКТИВ) и $HAuCl_4$ (растворение золота в царской водке: HNO_3 , осч 18-4, Сигма Тек, HCl , осч 20-4, Сигма Тек), в качестве носителя: $\gamma-Al_2O_3$ (РК-062, Редкинский катализаторный завод).

Образцы биметаллических катализаторов синтезировались двумя различными способами: совместное нанесение двух металлов (образцы Au_nAg_m с разным соотношением металлов), и последовательное нанесение, при котором носитель сначала пропитывался солью одного металла, затем подвергался прокаливанию при температуре 350 °C для разложения данной соли и формирования на поверхности частиц металла, далее пропитывался раствором соли другого металла, после чего вновь прокаливался. Состав прекурсоров катализаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав прекурсоров катализаторов

Наименование	Содержание серебра, масс. %	Содержание золота, масс. %	Мольное отношение компонентов в Au:Ag
Ag	100	-	-
Au	-	100	-
Au@Ag	35	65	1:1
Ag@Au	35	65	1:1
AuAg (1:3)	62	38	1:3
AuAg (1:1)	35	65	1:1
AuAg (3:1)	16	84	3:1

Образцы, полученные последовательным нанесением металлов со структурой «ядро-оболочка», обозначены как Au@Ag и Ag@Au. В образце Au@Ag первым было нанесено серебро, а вторым – золото.

Результаты и их обсуждение

На профилях ТПО образца с серебряной оболочкой (рисунок 1) видно, что у него имеется свой уникальный пик на 300 °C, и отсутствует пик около 200 °C от серебра. Такой вид линий может свидетельствовать о том, что металлы образуют смешанные биметаллические структуры с достаточно сильным взаимодействием серебра с золотом, что приводит к смещению интенсивности низкотемпературного пика к 300 °C.

На профилях ТПВ (рисунок 2) при сравнении образца Ag@Au с серебром видно, что в отличие от монометалла, на образце с подложкой присутствуют два пика, что, как и в случае профилей ТПО, можно объяснить образованием смешанных структур.

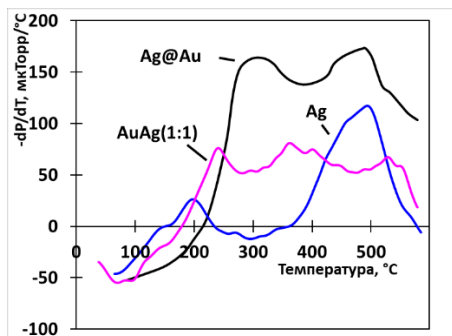


Рис. 1. Профили ТПО образцов: Ag; Ag@Au; AuAg

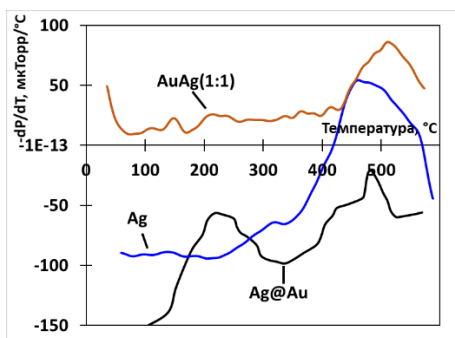


Рис. 2. Профили ТПВ образцов: Ag; Ag@Au; AuAg

На профилях ТПО образца с золотой оболочкой (рисунок 3) можно отметить, что область от 200 до 300 °С может быть результатом влияния серебра на золото, облегчающего процесс окисления последнего, из-за чего оно начинается при более низких температурах. Это свидетельствует о формировании биметаллической структуры с влиянием подложки из серебра на золотую оболочку.

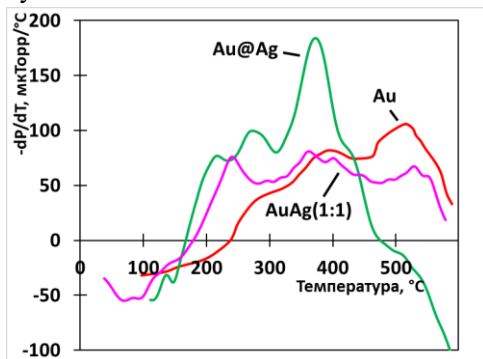


Рис. 3. Профили ТПО образцов: Au; Au@Ag; AuAg

На профилях ТПВ (рисунок 4) видно, что пик на линии образца с золотой оболочкой смещен в сторону более низких температур относительно чистого золота. Это подтверждает, что здесь сформированы биметаллические частицы, в которых серебро облегчает восстановление окисленной формы золота.

На профилях ТПО образца с совместным нанесением металлов (рисунки 1, 3) видно, что положение первого пика идентично положению первого пика серебра, а положение второго и третьего – положению пиков золота. Однако, стоит отметить

несоответствие интенсивностей – так, если профиль образца AuAg является наложением профилей монометаллов, то третий пик должен быть самым высоким, так как в нем участвуют и серебро, и золото. Однако этого не происходит, исходя из чего можно предположить, что в этом образце сформированы биметаллические структуры, в которых серебро и золото более равномерно проявляют реакционную способность, что приводит к распределению интенсивностей их поглощения.

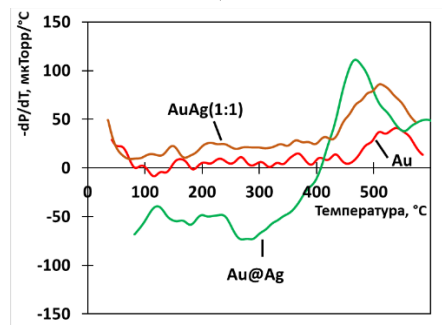


Рис. 4. Профили ТПВ образцов: Au; Au@Ag; AuAg

На профилях ТПВ (рисунки 2,4) видно, что профиль образца AuAg практически идентичен профилю золота, однако у него присутствует небольшое смещение пика к более низким температурам, что может объясняться одновременным восстановлением серебра и золота.

При сравнении профилей ТПО (рисунок 5) видно, что все три образца демонстрировали схожее поведение: на каждом из них присутствуют три пика, которые по мере увеличения доли золота сдвигаются в сторону все более высоких температур, что может говорить о формировании во всех трех случаях похожих структур, в которых серебро увеличивает реакционную способность золота.

Профили ТПВ (рисунок 6) образцов AuAg(1:1) и AuAg(1:3) лежат идентично, в то время как профиль образца AuAg(3:1) сильно отличается от них. Это свидетельствует о том, что количество серебра заметно влияет на структуру частиц только при его малом количестве, в то время как при высоком его содержании явного изменения структуры не наблюдается.

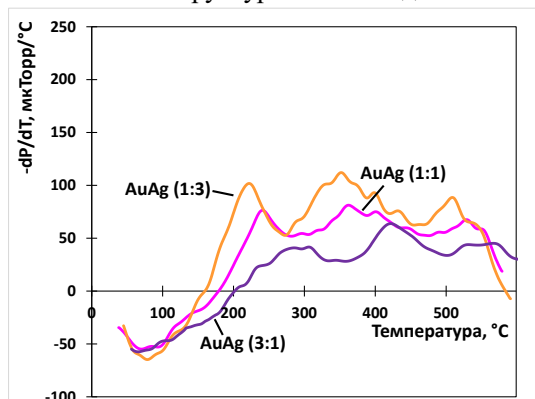


Рис. 5. Профили ТПО образцов: AuAg(1:1); AuAg(1:3); AuAg(3:1)

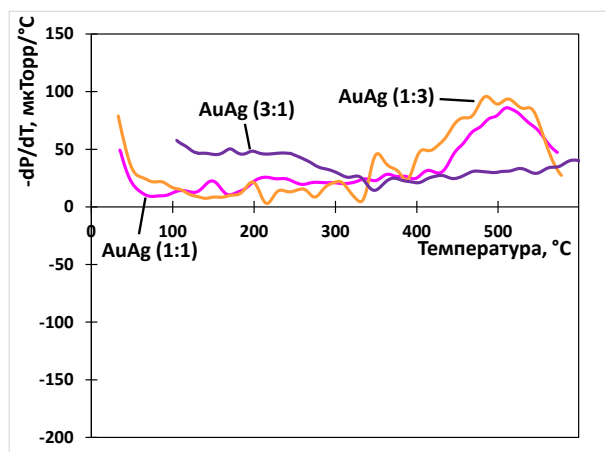


Рис. 6. Профили ТПВ образцов: AuAg(1:1); AuAg(1:3); AuAg(3:1)

Заключение

В результате проведенных экспериментов можно сделать вывод, что структура биметаллических наночастиц зависит от способа нанесения прекурсоров, и уникальна для каждого из них; при

этом последовательное нанесение металлов приводит к наиболее существенным изменениям в структуре частиц, что сказывается на каталитических исследованиях. Существует пороговое значение количества серебра, при превышении которого перестают наблюдаться значимые изменения в структуре биметаллических частиц.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

The work is performed in the framework of the development program "Priority-2030" of the Mendelev University of Chemical Technology of Russia.

Список литературы

1. Boeva O.A., Kudinova E.S., Vorakso I.A., Zhavoronkova K.N., Antonov A.Yu. Bimetallic gold-copper nanoparticles in the catalytic reaction of deuterium-hydrogen exchange: A synergistic effect. //International Journal of Hydrogen Energy. 2022. Vol. 148. P. 4759-4765.

УДК 621.039.322

Ефимова И.О., Рыжова Д.В., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Катализаторы на основе оксидов переходных металлов в реакции изотопного обмена между углекислым газом и водой

Ефимова Ирина Олеговна, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

Рыжова Дарина Васильевна, студентка 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

Вораксо Иван Андреевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; e-mail: vorakso.i.a@muctr.ru

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., доц, заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики.

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

В работе представлены результаты исследования активности катализаторов на основе оксидов переходных металлов в реакции изотопного обмена между углекислым газом и водой. Приведена методика синтеза таких катализаторов, а также результаты их структурных исследований методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и низкотемпературной адсорбции азота для определения удельной поверхности и пористости. Показано, что наибольшей каталитической активностью на данный момент в исследуемой реакции обладает оксид никеля (II), нанесенный на оксид алюминия.

Ключевые слова: химический изотопный обмен, система вода – углекислый газ, гетерогенный катализ.

Transition metal oxide catalysts for isotope exchange reaction between carbon dioxide and water

Efimova I.O., Ryzhova D.V., Vorakso I.A., Chebotov A.Yu., Rastunova I.L.

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

The paper presents the results of a study of the activity of catalysts based on transition metal oxides in the reaction of isotopic exchange between carbon dioxide and water. The method of synthesis of such catalysts is presented, as well as the results of their structural studies using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence analysis and low-temperature nitrogen adsorption to determine the specific surface area and porosity. It has been shown that nickel (II) oxide supported on aluminum oxide has the highest catalytic activity at the moment in the reaction under study.

Key words: chemical isotope exchange, water-carbon dioxide system, heterogeneous catalysis.

Введение

Изотопы кислорода в настоящее время нашли применение во многих областях науки. Так с помощью метода изотопной метки изучают механизмы различных реакций [1, 2]. Наибольшее применение на данный момент нашел тяжелый изотоп кислорода-18. Его используют в качестве прекурсора синтеза $^{18}\text{F} - \beta^+$ -радиоактивного изотопа, применяемого в ядерной медицине для диагностики онкологических заболеваний методом позитрон-эмиссионной томографии на ранних стадиях развития болезни [3].

Химический изотопный обмен (ХИО) между углекислым газом и водой является перспективным методом разделения изотопов кислорода. Это обусловлено лучшей термодинамикой процесса: значение коэффициента разделения ($\alpha=1,0465-1,0292$ при $T=278-373$ К) значительно больше, чем для применяемых в промышленности вакуумной ректификации воды ($\alpha=1,0078-1,0058$ при $T=323-353$ К) и криогенной ректификации молекулярного кислорода ($\alpha=1,0066-1,0043$ при $T=77-99$ К). Меньшие значения α приводят к увеличению металлоемкости оборудования, а также к необходимости переработки больших объемов сырья на стадии начального концентрирования целевого изотопа [4].

ХИО между углекислым газом и водой является каталитической реакцией. При использовании

гетерогенного катализатора процесс идёт в 2 стадии: каталитический изотопный обмен (КИО) между углекислым газом и парами воды на активных центрах катализатора и фазовый изотопный обмен между водой и её парами [1]. Поиск эффективных катализаторов для реакции КИО кислорода между углекислым газом и парами воды даёт почву для создания менее масштабных и более экономичных по сравнению с ректификацией установок для разделения изотопов кислорода [4].

Приготовление катализаторов

Синтез катализаторов проводили методом пропитки носителя водным раствором нитрата соответствующего металла, с дальнейшим термическим разложением соли. Все образцы, кроме второго на основе оксида никеля (с меньшим содержанием последнего на поверхности готовили из расчёта общего содержания 1 % масс. NiO в катализаторе) готовили пропиткой оксида алюминия 2 М раствором нитрата соответствующего металла. В качестве носителя использовали гранулированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, производства Hong Kong Chemical Corporation – шарообразные гранулы диаметром 3-5 мм. Все синтезированные катализаторы были исследованы в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и низкотемпературной адсорбции

азота для определения удельной поверхности и пористости (ASAP).

Результаты структурных исследований синтезированных катализаторов представлены в

таблице 1, из данных которой следует, что нанесение оксида металла из концентрированного раствора приводит к значительному уменьшению удельной поверхности образца.

Таблица 1. Результаты структурных исследований катализаторов

Характеристика	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [5]	$\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [5]	$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	
Состав поверхности $\text{MeO} : \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ мол. % : мол. %	-	12 : 88	76 : 24	98 : 2	99 : 1	2 : 98
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	356	207	210	205	199	317
Общий объём пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,36	0,26	0,32	0,20	0,29	0,41
Средний диаметр пор, нм	5,8	5,4	6,2	5,6	5,9	6,1

На рисунке 1 представлены микрофотографии поверхности чистого оксида алюминия, а также образцов на основе оксида никеля, приготовленных

пропиткой концентрированным и разбавленным раствором.

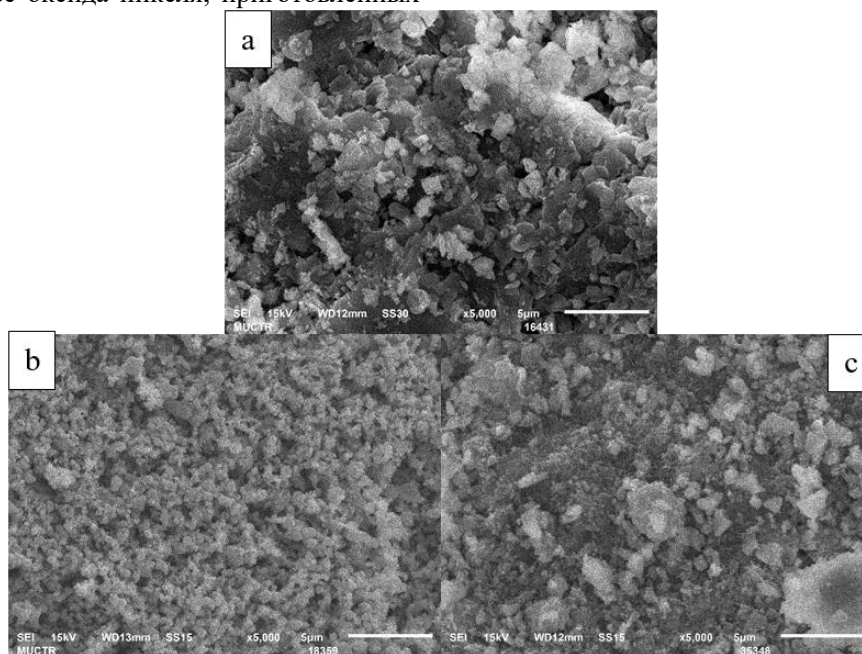


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей: а - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; б - $\text{NiO}(99\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$; в - $\text{NiO}(2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$

По микрофотографиям катализаторов видно совершенно разный характер поверхности: так в соответствии с результатами РФЛА можно сделать вывод о том, что при нанесении оксида никеля из концентрированного раствора образуется корка из оксида никеля.

Методика определения активности катализаторов

Исследования активности катализаторов в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды проводили на прямоточной установке в динамическом режиме. Углекислый газ природного изотопного состава из баллона подавался в каталитический реактор, предварительно насыщаясь парами воды с концентрацией ^{18}O около 1,5-3,5 ат. % в насытителной колонке. После реактора

прореагировавшая парогазовая смесь поступала в холодильник-сепаратор.

Температура в насытителной колонке и каталитическом реакторе поддерживалась с помощью жидкостных термостатов. Для предотвращения конденсации паров воды на активных центрах катализатора температуру в насытителе поддерживали как минимум на 5°C более низкую, чем в реакторе, а также обеспечивали дополнительный обогрев линии между насытителной колонной и каталитическим реактором с помощью ленточного углеродного нагревателя. Для изотопного анализа отбирались пробы углекислого газа (X) и конденсата паров воды (Z) из холодильника-сепаратора, воды из насытителной колонки до и после эксперимента (Y_0), а также углекислого газа (X_n) и конденсата паров

воды (Z_n), выходящих из насытителной колонны. Концентрацию ^{18}O в пробах определяли масс-спектрометрическим методом на приборе МИ-1309.

Активность катализатора характеризовали величиной наблюдаемой константы скорости первого порядка (k , с^{-1}), которую рассчитывали по уравнению:

$$k = \frac{-\ln(1-F)}{\tau}, \quad (1)$$

где τ – время контакта парогазовой смеси с катализатором в реакторе, с; F – степень обмена реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды:

$$F = \frac{X - X_n}{X^* - X_n}, \quad (2)$$

где X – концентрация ^{18}O в углекислом газе, выходящем из реактора; X_n – концентрация ^{18}O в углекислом газе, входящем в реактор; X^* – концентрация ^{18}O в углекислом газе, равновесном выходящим из реактора парам воды.

Поскольку рассматриваемая реакция КИО характеризуется коэффициентом разделения, близким к 1, то для расчета скорости изотопного обмена ($R_{\text{ио}}$, моль/ $\text{м}^3\cdot\text{с}$) использовали следующее уравнение:

$$R_{\text{ио}} = k \cdot \frac{n \cdot m \cdot n_A \cdot n_B}{n \cdot n_A + m \cdot n_B}, \quad (3)$$

где n , m – число обменивающихся атомов в углекислом газе и в парах воды соответственно; n_A и n_B – концентрация углекислого газа и водяного пара в реакционной смеси (моль/ м^3).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Сравнение каталитической активности исследованных катализаторов проводилось при идентичных условиях: поток углекислого газа $G_{\text{CO}_2}=26,6$ нл/ч, температура в прямоточном реакторе $T_{\text{р-ра}}=348$ К, температура в насытителе $T_{\text{нас}}=333$ К, мольное отношение потоков углекислого газа и паров воды $\lambda=8,2$. Сравнение активностей катализаторов представлено в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение активности катализаторов на основе оксида никеля при $T=348$ К, $P=0,1$ МПа и $\lambda=8,2$

Образец	Степень обмена F	Наблюдаемая константа скорости k , с^{-1}	Скорость изотопного обмена $R_{\text{ио}}$, моль/ $(\text{м}^3 \cdot \text{с})$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$0,450 \pm 0,043$	$1,77 \pm 0,17$	$10,9 \pm 1,1$
$\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$0,122 \pm 0,013$	$0,507 \pm 0,054$	$3,11 \pm 0,33$
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [5]	$0,320 \pm 0,021$	$1,50 \pm 0,17$	$9,2 \pm 1,0$
$\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [5]	$0,418 \pm 0,027$	$2,13 \pm 0,20$	$13,1 \pm 1,3$
$\text{NiO}(2\%) / \text{Al}_2\text{O}_3$	$0,550 \pm 0,031$	$3,13 \pm 0,18$	$19,2 \pm 1,1$
$\text{NiO}(99\%) / \text{Al}_2\text{O}_3$	$0,724 \pm 0,039$	$5,02 \pm 0,53$	$30,8 \pm 3,3$

Из синтезированных катализаторов только образцы на основе оксидов марганца и железа показали меньшую активность по сравнению с чистым оксидом алюминия. Вероятно, а случае с $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ это вызвано тем, что Fe_2O_3 недостаточно прочно закрепился на поверхности носителя – катализатор пылил, оксид железа осыпался с поверхности. Образец $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показал значения активности, сравнимые с промышленным катализатором НТК-10-2ФМ [5]. Важно отметить, что поскольку при анализе структурных исследований образца $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ отмечалось, что оксид кобальта образовал на поверхности носителя корку, то можно говорить о активности именно чистого оксида кобальта, а не его композиции с оксидом алюминия.

Синтезированный катализатор на основе оксида никеля проявил наибольшую каталитическую активность в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды, что делает его применение наиболее перспективным на данный момент.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030». Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования имени Д.И. Менделеева за структурные исследования катализаторов.

Список литературы

- Pang X., Chen C., Ji H., Che Y., Ma W., Zhao J. Unraveling the photocatalytic mechanisms on TiO_2 surfaces using the oxygen-18 isotopic label technique. *Molecules*. 2014. Vol. 19. No. 10. P. 16291-16311. DOI: 10.3390/molecules191016291
- Mudge E.M., Meija Ju., Uhlig S., Robertson A., Mccarron P., Miles Ch.O. Production and stability of oxygen-18 labeled caribbean ciguatoxins and gambierones. *Toxicon*. 2022. Vol. 211. P. 11-20. DOI: 10.1016/j.toxicon.2022.03.005
- Ohkubo T., Kurihara Yu., Ogawa M., Nengaki N., Fujinaga M., Mori W., Kumata K., Hanyu M., Furutsuka K., Hashimoto H., Kawamura K., Zhang M.R. Automated radiosynthesis of two ^{18}F -labeled tracers containing 3-fluoro-2-hydroxypropyl moiety, ^{18}F FMISO and ^{18}F PM-PBB3, via ^{18}F Epifluorohydrin. *Ejnmri radiopharmacy and chemistry*. 2021. Vol. 6. No. 1. P. 1-13. DOI: 10.1186/s41181-021-00138-9
- Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
- Vorakso I.A., Chebotov A.Yu., Rastunova I.L., Rozenkevich M.B. New Catalysts for Chemical Isotope Exchange between Water and Carbon Dioxide // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024. Vol. 98, No. 12, P. 2870–2873.

УДК 543.5 + 539.2 + 615.9

Жуков А.В. Жижин К.Д., Рябоченко М.Д., Демидов Н.Н., Бабенко А.С.

Обнаружение и идентификация микрочастиц имитаторов ядерных и радиоактивных материалов в образцах легочной ткани

Жуков Александр Васильевич – к.х.н., доцент кафедры ТРЭН, zhukov.a.v@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Жижин Кирилл Дмитриевич – научный сотрудник;

Рябоченко Мария Дмитриевна – научный сотрудник;

Демидов Николай Николаевич – инженер;

Бабенко Андрей Сергеевич – аспирант, научный сотрудник

НП «Лаборатория анализа микрочастиц»,

Россия, Москва, 117218, Большая Черемушкинская, 25

Разработана методика обнаружения микрочастиц оксидов тяжелых металлов (Ce, Pb, Sr) на основе комплексного исследования тонких срезов образцов легочной ткани мышей методами масс-спектрометрии вторичных ионов и растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным анализом. При ингаляционном поступлении в организм лабораторных мышей взвеси имитаторов ядерных и радиоактивных материалов наблюдалась корреляция количества обнаруживаемых частиц (размером 1–2 мкм) от поступившей дозы: 4 частицы при 0.24 мкг/кг и 14–18 частиц при 2.4 мкг/кг. Методика позволяет идентифицировать частицы оксидов тяжелых металлов в тонких срезах легочной ткани с сохранением их морфологических характеристик и изотопного состава.

Ключевые слова: микрочастицы тяжелых металлов, легочная ткань, масс-спектрометрия вторичных ионов, растровая электронная микроскопия, идентификация радиоактивных частиц, радиационная безопасность, ядерная криминалистика.

Detection and identification of surrogate microparticles of nuclear and radioactive materials in pulmonary tissue samples

Zhukov A.V.¹, Zhizhin K.D.², Ryabochenko M.D.², Demidov N.N.², Babenko A.S.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² Laboratory for Microparticle Analysis, Moscow, Russian Federation

A method has been developed for detecting heavy metal oxide microparticles (Ce, Pb, Sr) based on a comprehensive study of thin sections of mouse lung tissue samples using secondary ion mass spectrometry and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy. Upon inhalation exposure of laboratory mice to a suspension of nuclear material simulants, a correlation was observed between the number of detected particles (1–2 μm in size) and the administered dose: 4 particles at 0.24 μg/kg and 14–18 particles at 2.4 μg/kg. The proposed method enables the identification of heavy metal oxide particles in thin lung tissue sections while preserving their morphological characteristics and isotopic composition.

Keywords: heavy metal microparticles, lung tissue, secondary ion mass spectrometry (SIMS), scanning electron microscopy (SEM), radioactive particle identification, radiation safety, nuclear forensics.

Введение

Микрочастицы, содержащие тяжелые и радиоактивные элементы (такие как плутоний-239, полоний-210 и стронций-90), представляют значительную угрозу для здоровья человека и экосистем. Их ингаляционное поступление особенно опасно, поскольку они могут длительно персистировать в легочной ткани, вызывая локальное радиационное и токсическое воздействие. Источниками таких частиц могут быть ядерные испытания, аварии на АЭС (например, Чернобыль и Фукусима), а также промышленные выбросы предприятий ядерного топливного цикла. Несмотря на значительный прогресс в методах детектирования радиоактивных материалов, обнаружение и идентификация микрочастиц в биологических тканях остаются сложной задачей. Это связано с их малыми размерами (1–10 мкм), низкой концентрацией и необходимостью дифференциации от природных аналогов. Разработка надежных методов анализа таких частиц критически важна для радиационной

безопасности, экологического мониторинга и ядерной судебной экспертизы.

В последние десятилетия для изучения радиоактивных микрочастиц активно применяются: масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ), обеспечивающая высокое пространственное разрешение (<1 мкм) и позволяющая определять изотопный состав материала в отдельных частицах; растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ-РМА) – используется для определения морфологии и элементного состава частиц.

Однако большинство существующих методов разработаны для анализа частиц в пробах окружающей среды (мазковая проба, почва, воздушные фильтры), тогда как их применение в биологических тканях сопряжено с дополнительными сложностями, такими как влияние органической матрицы и необходимость сохранения гистологической структуры. Информативность совместного исследования данных истории болезни и

физико-химических характеристик образцов аутопсии человека для заключения о причинах его смерти при расследовании инцидентов с ЯРМ была продемонстрирована в работе [1].

В связи с этим разработка методики обнаружения и идентификации микрочастиц оксидов тяжелых металлов в биологических тканях с использованием комбинации МСВИ и РЭМ-РМА является весьма актуальной задачей.

Целью работы являлась отработка методики поиска и идентификации микрочастиц имитаторов ядерных и других радиоактивных материалов в легочной ткани.

Экспериментальная часть

В качестве имитаторов ЯРМ (плутоний-239, полоний-210, стронций-90) использовали соответственно порошки оксидов церия, свинца и стронция с природным содержанием изотопов. Для проведения экспериментов по обнаружению и изучению микрочастиц имитаторов ЯРМ в биологических тканях использовали образцы биологических материалов, полученные от лабораторных животных. Работа по подготовке биологических материалов была выполнена в ФГБУН «Научный центр биомедицинских технологий Федерального медико-биологического агентства» в соответствии с нормативной документацией [2-3]. Протокол подготовки образцов был рассмотрен и одобрен биоэтической комиссией ФГБУН НЦБМТ ФМБА России. Эксперименты были выполнены на лабораторных мышах (самцах) линии Balb/c в возрасте около 1-1,5 мес. начальной средней массой $23,3 \pm 1,17$ г. Животные были распределены по группам методом слепой рандомизации. В качестве критериев приемлемости рандомизации считали отсутствие внешних признаков заболеваний и гомогенность групп по массе тела ($\pm 10\%$). Препараты мышам были введены ингаляционно, в дыхательные пути с помощью ингалятора компрессионного (небулайзера) Comp AIR NE C20 Kids (Omron, Япония) в модификации НЦБМТ ФМБА России с разветвлением до 5-ти каналов, в объеме 100 мкл. Мыши были помещены в пластиковые контейнеры, плотно зафиксированы, что исключало их передвижение и переворачивание, для мордочки были сделаны отверстия, уходящие в трубку воздуховода. Суспензия (взвесь порошков оксидов в воде) была ингалирована со скоростью 0,3 мл/мин в течение 2 минут с включённым компрессором. Препараты были введены животным в двух концентрациях: исходной, рассчитанной на основе концентрации радиоактивных аналогов на уровне ЛД₅₀ (ЛД₅₀ концентрация радиоактивного изотопа на кг веса животного, при которой летальность достигает 50%); и концентрации, увеличенной в 10 раз от исходной. Через определенные промежутки времени (1ч и 24 ч) после однократного введения препаратов был произведен забой животных с целью отбора образцов биологических материалов – лёгких, с помощью хирургических ножниц и пинцета. Образцы были помещены в пластиковые пробирки

типа Эппендорф объемом 2 мл и зафиксированы в 10% растворе нейтрального формалина.

Из полученного биологического материала (легких) были вырезаны фрагменты. Затем они были заключены в гистологические кассеты и отмыты от раствора формалина в течение суток. После этого фрагмент ткани был обезвожен, обезжирен и пропитан парафином, в результате чего были получены парафиновые блоки. Срезы толщиной 4 мкм были изготовлены на микротоме Leica RM 2255 (Leica Biosystems, Германия) (схема получения срезов представлена на рис. 4). Они были расправлены на водяной бане (комнатная температура, дистиллированная вода) и монтированы на стекло-углеродные диски (водяная баня с дистиллированной водой при $+42^\circ\text{C}$). Затем образцы были подсушены на термо-столике ($+42^\circ\text{C}$) и оставлены на ночь в термостате при $+60^\circ\text{C}$. Эти образцы были проанализированы зондовыми методами (масс-спектрометрия вторичных ионов МСВИ и растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом РЭМ-РМА).

Разработку процедуры обнаружения микрочастиц ЯРМ в биологических пробах методом МСВИ проводили на срезах легких мышей, помещенных на проводящую стекло-углеродную подложку. В срезах осуществляли поиск микрочастиц имитаторов ЯРМ, содержащих церий, стронций и свинец. Перед проведением анализа на поверхность биологических проб напыляли золото. Поиск и анализ частиц в биологических пробах методом МСВИ проводили на масс-спектрометре CAMECA-1280HR.

Для поиска частиц выбраны следующие настройки первичного пучка: ток – 300 нА; растр – 500 мкм^2 ; время предварительного травления – 10 с; время накопления сигнала вторичных ионов – 14 с.

Поиск микрочастиц, содержащих стронций, церий и свинец, осуществляли по четырем стабильным изотопам стронция (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr), церия (^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce , ^{142}Ce) и свинца (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb). В режиме автоматического поиска измеряли отношение интенсивностей $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ и $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, по которым идентифицировали обнаруженные частицы, содержащие стронций, церий и свинец. Эти отношения несколько отличались от природных соотношений, и более точно их можно определить при измерении в режиме микрозондового анализа. Было изучено 10 срезов биологических образцов, принадлежащих 5 мышам.

Пример обнаружения микрочастицы, содержащей свинец, представлен на рис. 1, а на рис. 2 представлена информация о количестве обнаруженных микрочастиц в легких мышей.

При дозе 0,24 мкг/кг в двух срезах легких мышей было обнаружено 4 микрочастицы, содержащие тяжелые металлы, тогда как при дозе 2,4 мкг/кг – 14-18 микрочастиц. Необходимо заметить, что микрочастицы были обнаружены в легких мышей как через 1 час после ингаляции, так и через 24 часа. Однако не во всех образцах были обнаружены микрочастицы, содержащие церий или стронций.

Количество обнаруженных микрочастиц составляет ~ 0,5-2% от общего количества микрочастиц, находящихся в суспензии. Для каждой обнаруженной микрочастицы были зафиксированы координаты на подложке, по которым они были обнаружены и изучены методом РЭМ-РМА (рис. 3). Микрочастицы имеют относительно небольшие размеры ~1-2 мкм и по элементному составу соответствуют PbO, CeO₂ и SrO.

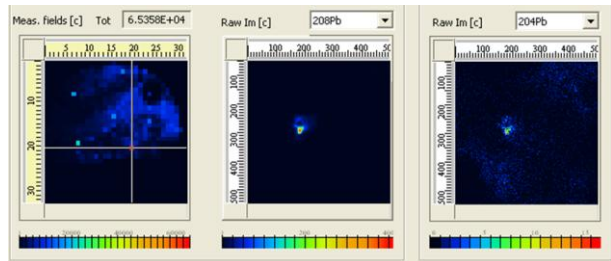


Рис.1. Пример обнаружения микрочастицы, содержащей свинец, методом МСВИ

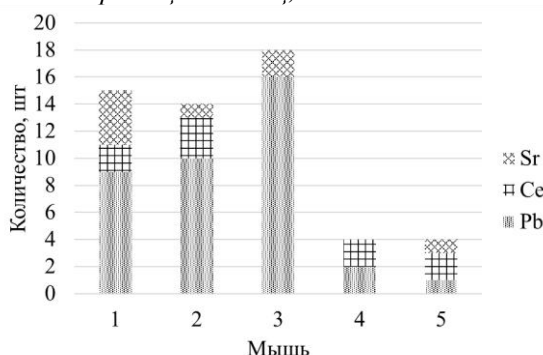


Рис.2. Количество микрочастиц, обнаруженных в легких мышей

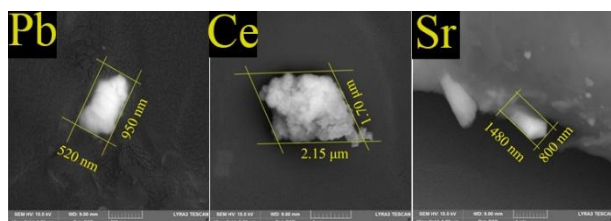


Рис.3. Морфология обнаруженных микрочастиц

После определения морфологических характеристик частиц и их элементного состава часть образцов вновь была перенесена в масс-спектрометр вторичных ионов, где в режиме микрозондового анализа был определен изотопный состав

исследуемых элементов в микрочастицах, который соответствовал изотопному составу элементов в используемых порошках.

Закключение

Была разработана методика обнаружения и идентификации микрочастиц, содержащих тяжелые металлы (имитаторы ЯРМ – оксиды церия, свинца и стронция), в тонких срезах легочной ткани с использованием комбинации МСВИ и РЭМ-РМА. Эксперименты на лабораторных мышах линии Balb/c подтвердили возможность детектирования микрочастиц в легочной ткани после ингаляционного введения.

Установлено, что количество обнаруженных частиц коррелирует с введенной дозой, при этом микрочастицы выявлялись как через 1 час, так и через 24 часа после воздействия, что свидетельствует об их персистенции в тканях. Морфологический и элементный анализ показал, что обнаруженные частицы имеют размеры ~1–2 мкм и соответствуют по составу PbO, CeO₂ и SrO. Изотопный анализ подтвердил соответствие микрочастиц исходным порошкам, использованным в эксперименте. Полученные результаты демонстрируют эффективность предложенного подхода для обнаружения, локализации и анализа микрочастиц ядерных и других радиоактивных материалов в биологических образцах с целью определения источника их происхождения. Разработанная методика может быть адаптирована для исследования реальных микрочастиц радиоактивных материалов, что имеет значение для расследования инцидентов в области радиационной безопасности, в которых воздействию радиации подверглись люди и животные.

Список литературы

1. Uyba V.V., Kotenko K.V., Ilyin L.A., et al. Polonium-210 Version of Arafat's Death: the Results of Russian Investigation //Medical Radiology and Radiation Safety. 2015. №3. P.50-57.
2. Миронов А.Н., Бунатян Н.Д. и др. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Часть первая. – М., 2012.
3. Руководство по лабораторным животным и альтернативным моделям в биомедицинских исследованиях / Под ред. Н.Н. Каркищенко и др. М.: Профиль-2С, 2010. – 358 с.

УДК 666.3:621.762.5:546.65

Мельников М.Д., Лысенков А.С., Ким К.А., Фролова М.Г., Жуков А.В., Каргин Ю.Ф.

Синтез и свойства 21R-сиалоновой керамики со спекающей добавкой 2,5 мас.% оксида самария

Мельников Михаил Дмитриевич – студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии; старший лаборант Института металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН; misha4300@mail.ru.

Жуков Александр Васильевич – к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Каргин Юрий Федорович – д.х.н., заведующий лабораторией физико-химического анализа керамических материалов;

Лысенков Антон Сергеевич – к.т.н., старший научный сотрудник;

Ким Константин Александрович – к.т.н., младший научный сотрудник;

Фролова Марианна Геннадиевна – к.т.н., научный сотрудник;

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им.

А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский проспект, 49, Москва, Российская Федерация.

Исследовано влияние оксида самария (Sm_2O_3) на свойства керамики на основе 21R-SiAlON, полученной методом горячего прессования. Установлено, что добавка 2,5 мас.% Sm_2O_3 снижает температуру спекания с 1689°C до 1465°C, способствуя уплотнению материала уже при 1600°C. Методами РФА выявлено образование вторичных фаз (27R-SiAlON, SmAlO_3 , Sm- α -сиалон), улучшающих механические свойства. Максимальная плотность (3,39 г/см³), прочность при изгибе (315 МПа) и микротвердость (21,9 ГПа) достигнуты при 1750°C. Без Sm_2O_3 аналогичные свойства получены лишь при 1950°C. Результаты демонстрируют перспективность Sm_2O_3 для оптимизации синтеза высокопрочной SiAlON-керамики.

Ключевые слова: 21R-SiAlON, горячее прессование, оксид самария, спекающая добавка.

Synthesis and properties of 21R-sialon ceramics with a sintering additive of 2.5 wt% samarium oxide

Melnikov M.D.¹, Kargin Yu.F.², Lysenkov A.S.², Kim K.A.², Frolova M.G.², Zhukov A. V.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² A.A. Baykov Institute of Metallurgy & Material Science RAS, Moscow, Russia

The influence of samarium oxide (Sm_2O_3) on the properties of 21R-SiAlON-based ceramics prepared by hot pressing was investigated. It was found that the addition of 2.5 wt.% Sm_2O_3 reduces the sintering temperature from 1689°C to 1465°C, promoting densification of the material at temperatures as low as 1600°C. XRD analysis revealed the formation of secondary phases (27R-SiAlON, SmAlO_3 , Sm- α -sialon), which enhance mechanical properties. The maximum density (3.39 g/cm³), flexural strength (315 MPa), and Vickers microhardness (21.9 GPa) were achieved at 1750°C. Without Sm_2O_3 , similar properties were obtained only at 1950°C. The results demonstrate the potential of Sm_2O_3 for optimizing the synthesis of high-strength SiAlON ceramics.

Keywords: 21R-SiAlON, hot pressing, samarium oxide, sintering additive.

Введение

SiAlON-керамика – это материал, обладающий исключительной твердостью, высокой прочностью в широком температурном диапазоне (от комнатной до повышенной) и более высокой химической стабильностью по сравнению с нитридом кремния. Благодаря этим свойствам SiAlON нашел широкое применение в производстве деталей машин, термостойких и износостойких компонентов [1]. Микроструктура SiAlON, схожая с нитридом кремния, обеспечивает сочетание прочности и повышенной химической устойчивости, что делает его особенно подходящим для изготовления режущего инструмента [2].

Известно несколько разновидностей SiAlON: α , β , X, O1, H, R [3-8]. В частности, выделяют шесть фаз SiAlON с вюрцитоподобной структурой AlN: 8H, 15R, 12H, 21R, 27R и 2H δ , классифицируемых по номенклатуре Рамсдела [5]. R-сиалоны изучены недостаточно, однако в литературе описаны три поли типа: 15R ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_{4+x}\text{O}_x\text{N}_{12-x}$), 21R ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_{8+x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$) и 27R ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_{10+x}\text{O}_x\text{N}_{20-x}$). Чаше всего R-сиалоны упоминаются как побочные продукты при синтезе α - и β -сиалонов или композитных керамик на их основе [7-9]. Присутствие вторичных фаз с вюрцитной структурой способствует повышению прочности керамических композитов [10].

Согласно исследованиям Мита Бисваса (Центральный институт исследований стекла и керамики, Индия), R-сиалоны недооценены, поскольку обладают механическими свойствами, близкими к α - и β -сиалонам [11, 12]. В работе [6] особое внимание уделено 21R-сиалону, однако получение плотной керамики на его основе невозможно без применения спекающих добавок [4, 13].

Как отмечалось ранее, фаза 21R-SiAlON преимущественно образуется как побочный продукт при синтезе различных политипов SiAlON, улучшая свойства керамики. В связи с этим синтез 21R-фазы и создание керамических материалов на ее основе

представляют значительный научный и практический интерес.

В данной работе фаза 21R-SiAlON была получена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исследовано влияние спекающей добавки Sm_2O_3 на плотность, фазовый состав и механические свойства 21R-сиалоновой керамики, изготовленной методом горячего прессования.

Цель работы – изучение влияния Sm_2O_3 на уплотняемость, фазовый состав и механические свойства 21R-SiAlON-керамики, полученной методом горячего прессования.

Экспериментальная часть

Порошки 21R-сиалона и Sm_2O_3 представлены кристаллическими частицами со средним размером 0,1–3 мкм и 1–5 мкм соответственно. Удельная поверхность порошка 21R-сиалона составляет 12 м²/г.

Шихту, состоящую из порошка 21R-сиалона с добавкой 2,5 мас. % Sm_2O_3 , перемешивали в планетарной мельнице в течение 60 мин в среде изопропилового спирта. В качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония (диаметр 5 мм). После сушки смесь гранулировали через сито № 0063. Перед спеканием методом полусухого прессования формировали образцы в виде дисков диаметром 25 мм. Затем заготовки подвергали горячему прессованию в интервале температур 1650–1950°C с изотермической выдержкой 60 мин в потоке азота при максимальном удельном давлении 30 МПа.

Температурный интервал спекания керамики устанавливали по данным дилатометрических исследований подготовленной исходной шихтовой смеси. На рис. 1 показаны кривые непрерывной усадки образцов 21R-сиалона без добавки и с добавкой Sm_2O_3 в интервале температур 20–1800°C. Температура начала усадки 21R-сиалона составляет 1689°C. Спекающая добавка Sm_2O_3 снижает температуру начала усадки до 1465°C. На кривой скорости усадки отмечается второй перегиб при температуре 1675°C, установленный методом экстраполяции. С учетом этого горячее прессование шихты 21R-сиалона с 2,5 мас. % Sm_2O_3 проводили в диапазоне температур 1650–1800°C с шагом 50°C.

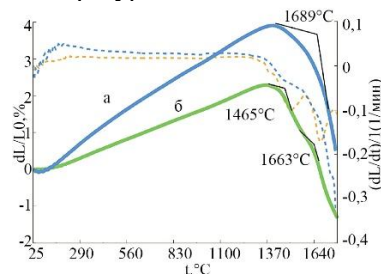


Рис. 1. Кривые непрерывной усадки сырьев: а – 21R-сиалон, б – 21R-сиалон с 2,5 мас. % Sm_2O_3

После спекания при соответствующей температуре исследовали микроструктуру, фазовый состав, керамические и механические свойства образцов. На фотографиях шлифов полученных образцов керамики видно, что с повышением

температуры спекания 21R-сиалона вследствие рекристаллизации наблюдается увеличение размеров кристаллов. Так, после спекания при температуре 1650°C средний размер кристаллов составляет 1–2 мкм с единичными кристаллами размером до 5 мкм, а после спекания при температуре 1850°C средний размер кристаллов возрастает до 8–10 мкм. Можно отметить, что даже при температуре спекания 1800°C, плотная керамика 21R-сиалона не была получена [11].

Для установления влияния более высоких значений температуры на плотность керамических образцов спекание проводили в диапазоне температур 1850–1950°C. С повышением температуры спекания плотность керамики увеличивается (рис. 2а), как и размер кристаллов, величина закрытой пористости уменьшается. При этом даже после спекания при 1950°C плотность керамических образцов составляла 3,01 г/см³ (рис. 2а). Рентгенографическая плотность 21R-сиалона равна 3,349 г/см³ [6]. Наличие в исходной шихте Sm_2O_3 позволяет уплотнить керамику уже при температуре спекания 1650°C (рис. 2). Оксид самария распределяется по границам зерен 21R-сиалона, способствует спеканию и препятствует активной рекристаллизации зерен исходного порошка.

На рис. 3 приведены дифрактограммы керамических образцов 21R-сиалона с Sm_2O_3 , спеченных в интервале температур 1600–1750°C. На рентгенограммах видно, что основной фазой у образцов, спеченных при температурах 1600–1700°C, является 21R-сиалон.

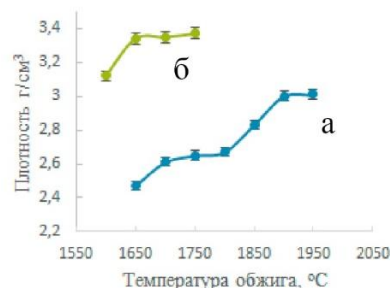


Рис. 2. Зависимость плотности керамики от температуры спекания: а – 21R-сиалон; б – 21R-сиалон с 2,5 мас. % Sm_2O_3

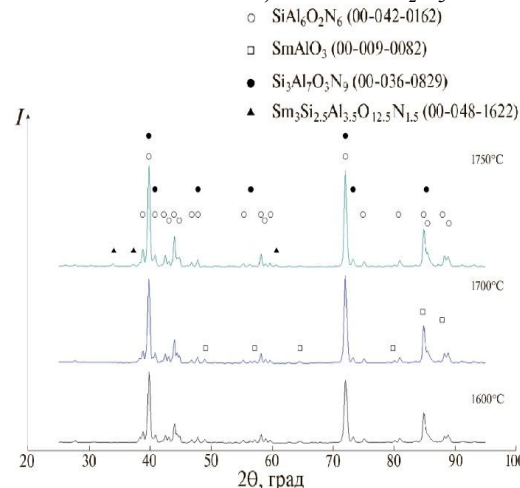


Рис. 3. Данные РФА керамических образцов 21R-сиалона с 2,5 мас. % Sm_2O_3 , спеченных при разных температурах

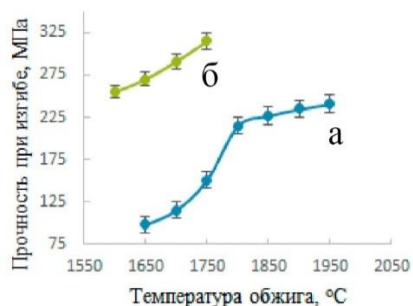


Рис. 4. Зависимость прочности керамики при изгибе от температуры спекания: а – 21R-сиалон; б – 21R-сиалон с 2,5 мас.% Sm_2O_3 .

На рис. 3 отмечены также дифракционные максимумы для фаз SmAlO_3 и 27R-сиалона, которые не накладываются на дифракционные максимумы 21R-сиалона. Таким образом, данные РФА свидетельствуют о взаимодействии добавки Sm_2O_3 с 21R-сиалоном с образованием вторичных фаз – SmAlO_3 и 27R-сиалона ($\text{Si}_3\text{Al}_7\text{O}_{13}\text{N}_9$). Присутствие фазы 27R-сиалона вследствие взаимодействия 21R-сиалона с Sm_2O_3 , очевидно, связано с тем, что составы обоих R-политипов близки друг к другу и небольшое изменение состава приводит к образованию второго политипа. При увеличении температуры спекания до 1750°C SmAlO_3 взаимодействует либо с 21R-сиалоном, либо с 27R-сиалоном с образованием более сложного по составу Sm-содержащего α -сиалона ($\text{Sm}_3\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$).

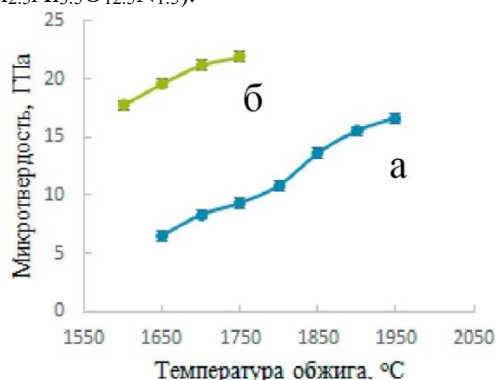


Рис. 5. Зависимость микротвердости по Виккерсу керамики от температуры спекания: а – 21R-сиалон; б – 21R-сиалон с 2,5 мас.% Sm_2O_3 .

На рис. 4 и 5 представлены зависимости прочности при изгибе и микротвердости керамических образцов от температуры спекания. Значение плотности керамики с Sm_2O_3 практически выходит на плато при температуре спекания 1650°C (рис. 26). При этом прочность и микротвердость увеличиваются с повышением температуры (рис. 4б, 5б). Можно предположить, что при повышении температуры спекания до 1700°C оксидная спекающая добавка Sm_2O_3 вследствие взаимодействия более равномерно распределяется по поверхности частиц 21R-сиалона, кроме того, изменяется фазовый состав межзеренных прослоек. Образующийся при температуре спекания 1750°C

Sm-сиалон ($\text{Sm}_3\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$), по-видимому, упрочняет межзеренные связи и повышает прочность при изгибе и микротвердость керамических образцов 21R-сиалона.

Заключение

Методом горячего прессования выполнены эксперименты по получению керамики 21R-сиалона из шихты без использования спекающих добавок и с добавкой Sm_2O_3 . После спекания при температуре 1950°C получена 21R-сиалонная керамика со следующими свойствами: плотность 3,01 г/см³, прочность при изгибе 240 ± 15 МПа, микротвердость по Виккерсу $16,2 \pm 0,4$ ГПа.

Установлено, что использование в качестве спекающей добавки Sm_2O_3 (2,5 мас. % в исходной шихте) позволяет значительно понизить температуру спекания. Керамические образцы после спекания при температуре 1600°C имеют плотность 3,13 г/см³, прочность при изгибе 255 ± 13 МПа, микротвердость по Виккерсу $17,5 \pm 0,3$ ГПа. Показано, что в интервале температур 1600–1750°C добавка Sm_2O_3 взаимодействует с 21R-сиалоном с образованием в качестве примесных фаз 27R-сиалона и SmAlO_3 . При повышении температуры спекания до 1750°C в образцах керамики помимо основной фазы 21R-сиалона регистрируются примесные фазы 27R-сиалона и Sm-сиалона ($\text{Sm}_3\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$).

Наилучшими свойствами обладает керамический образец 21R-сиалона, полученный методом горячего прессования при температуре 1750°C из шихты, содержащей 2,5 мас.% Sm_2O_3 . Его характеристики: плотность 3,39 г/см³, прочность при изгибе 315 ± 16 МПа, микротвердость по Виккерсу $21,9 \pm 0,2$ ГПа.

Список литературы

- Izhevskiy V.A., Genova L.A., Bressiani J.C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 13. P. 2275.
- Sun J., Huang S., Ding H. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 2. P. 1621.
- Jack K.H. // Met. Tech. 1982. V. 9. № 1. P. 297.
- Rosenflanz A. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1999. V. 4. № 5. P. 453.
- Jack K.H. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 6. P. 1135.
- Wang P.L., Sun W.Y., Yan D.S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 1. P. 23.
- Falk L.K.L., Shen Z.J., Ekström T. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 17. № 9. P. 1099.
- Bandyopadhyay S. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 17. № 7. P. 929.
- Calloch P., Brown I.W., MacKenzie K. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 2. P. 2330.
- Huang Z., Wu L. Phase Equilibria Diagrams of High-Temperature Non-oxide Ceramics. Singapore: Springer, 2018. 166 p.
- Biswas M., Sarkar S., Bandyopadhyay S. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18703.
- Biswas M., Bandyopadhyay S., Bhattacharya D. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 243. P. 122617.
- Lysenkov A.S., Stolbova M.O., Titov D.D. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012052.

УДК 66.08; 66.021.3

Зубатый А.П., Игнашенкова А.О., Куликова А.С., Мосеева В.С., Букин А.Н.

Исследование влияния размера частиц порошка оксида иттербия на выход реакции металлотермии

Зубатый Арина Павловна – студент 5 курса;

Игнашенкова Алина Олеговна – студент 5 курса;

Куликова Алина Сергеевна – студент 5 курса;

Мосеева Валерия Сергеевна – к.т.н., ведущий инженер;

Букин Алексей Николаевич – к.т.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен процесс получения металлического иттербия методом металлотермии, а также его применение в производстве лютеция-177 (^{177}Lu) для радионуклидной терапии. Описаны методы получения ^{177}Lu , сам процесс металлотермии и синтез порошков оксида иттербия с различным размером частиц.

Порошки были получены путем растворения в азотной кислоте с последующим распылением в аммиачном растворе и растворе щавелевой кислоты. Оценка порошков проводилась по размерам частиц и наилучшему выходу.

Ключевые слова: металлотермия оксида иттербия, получение лютеция

Investigation of the influence of ytterbium oxide powder particle size on the metallothermy reaction yield

Moseeva V.S., Zubatiy A. P., Bukin A.N., Ignashenkova A.O., Kulikova A.S.

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

The article discusses the process of obtaining metallic ytterbium by metallothermy, as well as its use in the production of lutetium-177 (^{177}Lu) for radionuclide therapy. The methods of obtaining ^{177}Lu , the metallothermy process itself, and the synthesis of ytterbium oxide powders are described. The powders were obtained by dissolving in nitric acid followed by spraying in an ammonia solution and an oxalic acid solution. The powders were evaluated based on particle size and the best yield.

Keywords: metallothermy of ytterbium oxide, production of lutetium

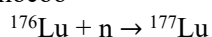
Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) стали жизненно важными в современной промышленности благодаря своим превосходным химическим, оптическим, электрическим и другим свойствам.

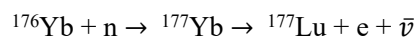
Одним из наиболее перспективных направлений в ядерной медицине является радиоиммунотерапия, в частности, адресная радиотерапия с использованием β -излучателей. Применение короткоживущих β -излучающих радионуклидов для лечения онкологических заболеваний представляет интерес с точки зрения радиобиологии, так как они обладают высокой ионизирующей способностью, что делает их эффективным инструментом для разрушения опухолевых клеток [1].

Из-за строгих требований, предъявляемых к радионуклидам, используемым в медицине, особенно в онкологии, список кандидатов для применения в адресной радиотерапии ограничен. Одним из перспективных кандидатов является лютеций-177 (^{177}Lu). Его период полураспада составляет 6,71 суток, максимальная энергия β -частиц — 0,497 МэВ, а сопутствующее γ -излучение — 113 кэВ (6,4%) и 208 кэВ (11%).

Известны два способа производства ^{177}Lu

1. Прямой способ

Производство ^{177}Lu по «прямому» методу заключается в облучении в реакторе тепловыми нейтронами природного (^{176}Lu 2,59% и ^{175}Lu 97,41%) или обогащенного по 176 массе лютеция. В результате реакции образуется целевой радионуклид ^{177}Lu . Мишень представляет собой композиционный материал, состоящий из наночастиц лютеция или его соединений, окруженных буфером в виде твердого вещества, растворимого в воде или других растворителях. Реакция приводит к загрязнению целевого радионуклида долгоживущим $^{177\text{m}}\text{Lu}$. Это ограничивает использование ^{177}Lu , полученного «прямым» методом, в медицинских целях. Однако он широко применяется в экспериментальных исследованиях из-за простоты применения: после облучения и растворения облученной мишени можно сразу использовать готовый радионуклид.

2. Непрямой способ [2]

В другом, «непрямом», способе производства ^{177}Lu в нейтронном потоке облучают мишень, содержащую металлический иттербий природного состава или обогащенный по ^{176}Yb . После облучения мишень должна быть выдержана в течение суток для преобразования ^{177}Yb в ^{177}Lu . Данный способ является наиболее предпочтительным из-за отсутствия

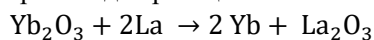
побочного изотопа $^{177\text{m}}\text{Lu}$, однако, требует предварительного получения металлического иттербия.

Одним из методов получения металлического иттербия является металлотермия – процесс восстановления оксида металла с помощью другого металла (например La) [3]. Она основана на принципе, согласно которому менее активный металл восстанавливается из своего соединения под действием более активного металла. Среди всех методов получения иттербия металлотермия представляет особый интерес с точки зрения чистоты получаемого продукта и возможности проведения процесса в лабораторных условиях. Тем не менее, выход такой твердофазной реакции зависит от большого количества факторов, в том числе и от размера частиц исходного сырья.

Таким образом, задачей исследования стало определение влияния размера частиц оксида иттербия на результат процесса металлотермии. Для этого необходимо было получить порошки с частицами определённого размера и оценить выход реакции восстановления.

Методическая часть

В металлический ниобиевый тигель засыпают порошок природного оксида иттербия и металлического лантана в соотношении 1:1. В результате происходит реакция:



Тигель закрывается крышкой из ниобия, сверху устанавливается приемник-конденсатор.

Конструкция загружается в ниобиевый реактор и помещается в печь шахтного типа с организованной подачей аргона для защиты материала реактора от окисления. В ходе процесса металлотермии восстановленный иттербий отводится из реакционной зоны и конденсируется в приемнике, который охлаждается воздухом. Реактор подключается к вакуумной системе со спиральным и турбомолекулярным насосами, степень вакуумирования контролируется вакууметром типа Пирани.

Для получения порошков иттербия с различным размером частиц использовался метод, основанный на растворении оксида металла в концентрированной азотной кислоте с применением механического перемешивания. После этого полученные растворы подвергались распылению в растворах аммиака и 10%-ной щавелевой кислоты. Далее фильтровались с использованием вакуумного фильтра, высушивались в сушильном шкафу и подвергнуты термообработке в муфельной печи. Готовые порошки, полученные путём распыления в щавелевой кислоте, были разделены на четыре равные части по 10 грамм каждая. Затем каждая часть была измельчена в мельнице с добавлением спирта, при этом время измельчения варьировалось. Образцы ОИ-К/32-45 и

ОИ-К/63-90-I (см. таблица 1) был получен растворением оксида иттербия в 6М соляной кислоте с применением механического перемешивания. После этого раствор был оставлен для роста кристаллов в течении недели до образования кристаллогидратов. Далее фильтровались с использованием воронки Бюхнера и колбы Бунзена с применением вакуумного насоса до получения крупных кристаллов. В последующем производилась сушка в сушильном шкафу и термообработка в муфельной печи. Готовые порошки рассеивали на фракции при помощи Виброгрохота, варьируя время и частоту процесса. Все образцы, согласно размерам, были пронумерованы и представлены таблицы 1:

Таблица 1 – Зависимость выхода продукта от размера частиц

Порошок	Размер частиц, мкм	Выход, %
ОИ-Г/900/Р7-5	1,2	84,9
ОИ-Г/900	15,9	64,5
ОИ-О/850	3,7	92,8
ОИ-К/32-45	31,9	56,6
ОИ-К/63-90-I	95,1	53,9
Порошок природного оксида иттербия	3,4	91,1

Экспериментальная часть

Размер частиц был измерен с помощью лазерного дифракционного анализатора. Внешний вид образца ОИ-О/850 при увеличении в 5 тысяч раз представлен на рисунке 1.

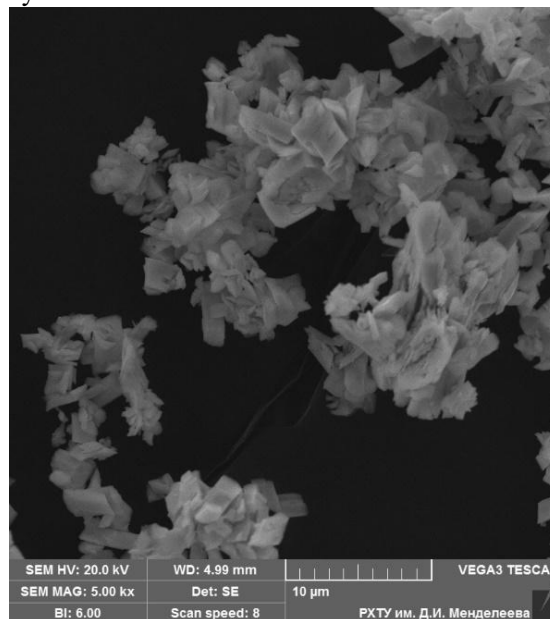


Рис. 1 Внешний вид образца ОИ-О/850 (А) и природного оксида иттербия(Б).

Полученные порошки были помещены в реактор, где была проведена металлотермическая реакция. Для каждого порошка был рассчитан выход продукта реакции, результаты представлены на рисунке 2.

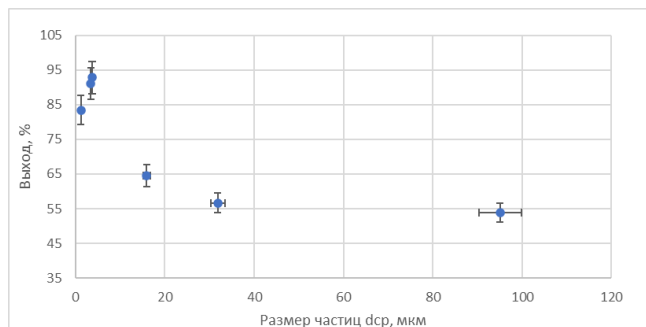


Рис. 2 График зависимости выхода реакции металлотермии от размера частиц

На графике можно наблюдать пик, соответствующий максимальному выходу продукта реакции для порошка с размером частиц 3,71 мкм. Отсюда следует, что при увеличении размера частиц выход продукта реакции снижается. Таким образом, размер частиц влияет на выход продукта.

Заключение

По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Был исследован процесс лантанотермического метода получения металлического иттербия из его оксида, применительно к наработке ^{177}Lu .

2. Установили, что размер частиц оксида иттербия влияет на выход реакции в процессе металлотермии. Оптимальный размер частиц составил около 3,7 мкм (Выход ~ 92 %)

3. Выявили, что увеличение размера частиц значительно снижает эффективность твердофазной реакции, а уменьшение размера менее 1 мкм не привело к увеличению выхода из-за слипания частиц.

Список литературы

1. Способ получения радионуклида лутеций-177 пат. 2016122117, Рос. Федерация. № 2016122117, заявл. 03.06.2016; опуб.: 05.07.2017. Бюл. № 19, 9 с.
2. Tarasov V. et al. Production of No-Carrier Added Lutetium-177 by Irradiation of Enriched Ytterbium-176 / Current Radiopharmaceuticals, 2015, V. 8, P. 95-106
3. Zhang Xiaowei et al. Preparation of High Purity Rare Earth Metals of Samarium, Ytterbium and Thulium // Rare Metal Materials and Engineering, 2016. V 45. P. 2793-2797.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

Клейн В.А., Пшеницын М.Б., Боева О.А.

Исследование влияния носителя на каталитические свойства наночастиц золота в реакции орто-пара конверсии водорода

Клейн Варвара Алексеевна – студент; varya.klein@mai.ru.

Пшеницын Михаил Борисович, аспирант института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Боева Ольга Анатольевна, к.х.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Изучены каталитические свойства наночастиц золота на носителе в реакции орто-пара конверсии водорода в интервале температур от 77 К до 453 К. В качестве носителя взят γ - Al_2O_3 разных марок, выпускаемых Редкинским катализаторным заводом и подвергнутых различной температурной обработке. Выявлено различие в каталитической активности образцов и их температурных зависимостях.

Ключевые слова: наночастицы, золото, орто-пара конверсия водорода, адсорбция, катализ.

The study of the carrier's influence on the catalytic properties of gold nanoparticles in the reaction of ortho-para hydrogen conversion

Klein V.A., Pshenitsyn M.B., Boeva O.A.

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

The catalytic properties of gold nanoparticles deposited on the carrier were studied in the reaction of ortho-para hydrogen conversion. As a carrier was taken γ - Al_2O_3 of different brands, subjected to different temperature treatment, produced by Redkino Catalyst Company. A difference in catalytic activity of samples and their temperature dependences was found.

Keywords: nanoparticles, gold, ortho-para hydrogen conversion, adsorption, catalysis.

Введение

Молекула водорода может находиться в орто-состоянии и пара-состоянии. В первом случае спины атомов параллельны - полный ядерный спин равен 1, во втором - антипараллельны, а полный ядерный спин равен 0. При температуре жидкого азота (77 К) соотношения форм водорода: о- H_2 : п- H_2 =50% : 50%, при комнатной температуре: о- H_2 : п- H_2 =75% : 25%.

В жидком водороде (20 К) самопроизвольно происходит превращение орто-водорода в пара-водород с выделением теплоты (~1057 Дж/моль), которая превышает теплоту испарения жидкого водорода (953 Дж/моль). Из-за тепловыделения происходят потери H_2 (около 20 % за сутки) при хранении и транспортировке [1]. Реакция орто-пара конверсии в газовом состоянии не может проходить без катализатора. В данной работе исследованы каталитические системы, состоящие из активного компонента - наночастиц золота и носителя γ - Al_2O_3 , приготовленного из разного исходного сырья разными методами, а также различающиеся способами подготовки перед нанесением прекурсора золота.

Синтез образцов

В качестве носителя взят γ - Al_2O_3 различных марок, выпускаемый на Редкинском катализаторном заводе:

- 1) марка «Трилистник» (РК-062);
- 2) марка «РК-113», температура прокаливания которого 350 °С в сушильном шкафу;
- 3) марка «РК-113», температура прокаливания которого 650 °С в сушильном шкафу.

Массовая доля активного компонента золота в виде наночастиц составила 1 масс. %.

Способ нанесения. Навеска носителя помещена в чашку Петри, содержащую раствор $HAuCl_4$, для

выдерживания в течение 18 часов с последующей сушкой при 60 °С до испарения жидкости. Далее катализатор помещается в стеклянную высоковакуумную установку и производится нагрев реакционного объема до 250÷350 °С со скоростью 15÷30 °С/мин с откачкой диффузионным насосом. В данных условиях образец выдерживается в течение 2-3 часов. После этого реактор отсекается от вакуумного насоса и в объем реактора с катализатором напускается водород давлением 0,5 Торр на 2 часа, затем образец остывает в среде водорода и в конце производится откачка диффузионным насосом.

Экспериментальная часть

Исследования каталитической активности образцов в реакции орто-пара конверсии водорода проведены в широком интервале температур от 77 К до 453 К при давлении 0,5 Торр. Для создания низких температур использованы хладагенты: жидкий азот (77 К), жидкий метан (110 К), морозильная смесь на основе петролейного эфира (141÷271 К). Для создания высоких температур реактор нагревали в печи.

Удельная каталитическая активность определялась по формуле:

$$K_{уд} = \frac{k_0 \cdot N_T}{S} \quad (1)$$

где k_0 – константа скорости реакции, c^{-1} ;

N_T – количество молекул в реакционном объеме при температуре реакции;

S – активная поверхность образца, cm^2 .

Активную поверхность определяли по изотерме адсорбции водорода, которая измерялась при разных температурах. На изотермах наблюдалась плато, соответствующее количеству молей водорода, адсорбированных в монослой (n_m), которое

использовалось при расчете активной поверхности по уравнению 2:

$$S = a \cdot N_a \cdot \pi \cdot r^2 \cdot n_m \quad (2)$$

где $r=144 \text{ пм}=1,44 \cdot 10^{-10} \text{ см}$ – радиус атома золота.

Коэффициент $a=1/2$ определяет форму атомарной или молекулярной хемосорбции водорода.

Энергия активации реакции (в Дж/моль) определялась по углу наклона графика зависимости логарифма удельной каталитической активности от обратной температуры, по формуле 3:

$$E_{\text{акт}} = -2,303 \cdot 1000 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha \quad (3)$$

Результаты и их обсуждение

По результатам эксперимента рассчитаны значения удельной каталитической активности и удельной активной поверхности катализаторов, а также значения энергии активации реакции. Результаты расчетов приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1. Удельные поверхности, удельные каталитические активности при температуре 77 К и энергии активации реакции орто-пара конверсии протия для исследуемых образцов

Образец	$K_{\text{уд}} \cdot 10^{-14}$, молекул/(см ² ·с)	$S_{\text{уд}}$, см ² /г	E_a , кДж/моль (высокотемпературная область)	E_a , кДж/моль (низкотемпературная область)
Au/γ-Al ₂ O ₃ марки «Трилистник» (РК-062), №1	$4,7 \pm 1,2$	3000	1,5	1,5
Au/γ-Al ₂ O ₃ (РК-113), Т прокалки 350 °С, №2	$3,63 \pm 0,88$	1240	7,6	0
Au/γ-Al ₂ O ₃ (РК-113), Т прокалки 650 °С, №3	$1,34 \pm 0,12$	700	7,2	0

Для образца №1 во всем температурном диапазоне (77 К÷423 К) проведения реакции наблюдалось постоянство энергии активации, имеющей невысокое значение 1,5 кДж/моль. Для двух других образцов (РК-113) температурная зависимость делится на две области: низкотемпературную (77 К÷~160 К) с энергией активации, близкой к 0 кДж/моль, и высокотемпературную (~220 К÷~453 К) с энергией активации 7,2÷7,6 кДж/моль. Между областями находится переходная область, где один механизм протекания реакции меняется на другой.

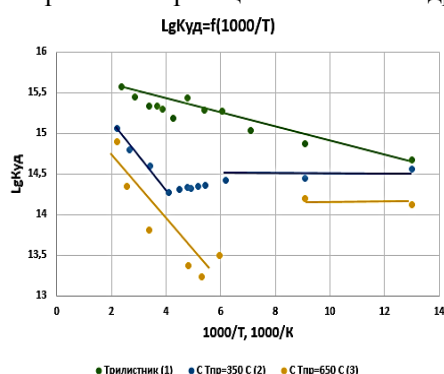


Рис.1. Зависимость логарифма удельной каталитической активности от обратной температуры в реакции орто-пара конверсии протия, для каждого образца свой цвет (для образца №1- зеленый, для образца №2 - синий, для образца №3 - желтый).

В предыдущих работах показано, что орто-пара конверсия протия при низких температурах протекает по магнитному механизму на наночастицах золота с небольшим значением энергии активации.

Следовательно эти частицы обладают магнитным моментом [3,4].

На носителе «Трилистник» нанесенные наночастицы золота сохраняют магнитные свойства во всем широком диапазоне температур (рис. 1). На носителе РК-113 частицы золота теряют магнитные свойства при температурах выше ~160 К.

У образцов РК-113 наблюдается изменение механизма реакции конверсии в области высоких температур (244÷453 К для образца 2 и 188÷453 К для образца 3), реакция при высоких температурах протекает по химическому механизму (рис.1). Значение энергии активации 7÷8 кДж/моль соответствует механизму Ридила или адсорбционно-десорбционному механизму Бонгоффера – Фаркаса [5].

Проведем сравнение абсолютных величин удельной каталитической активности $K_{\text{уд}}$ при разных температурах (рис. 2 при 77 К, рис.3 при 209 К и рис. 4 при 296 К).

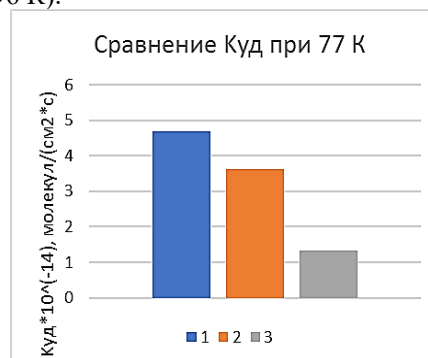


Рис.2. Сравнение значений удельной каталитической активности для трех исследуемых образцов при 77 К.

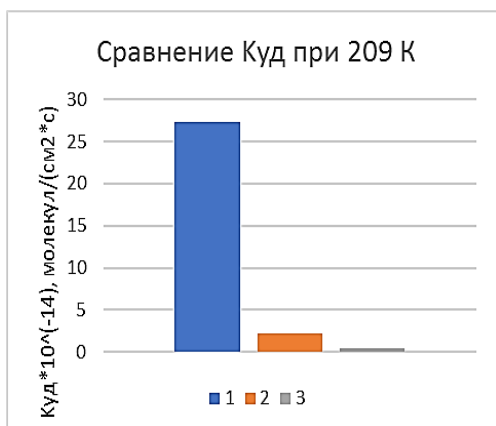


Рис.3. Сравнение значений удельной каталитической активности для трех исследуемых образцов при 209 К.

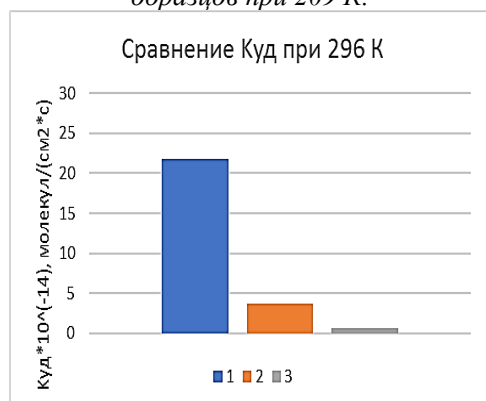


Рис.4. Сравнение значений удельной каталитической активности для трех исследуемых образцов при 296 К.

Наибольшей активностью при всех температурах обладает образец Au/ γ -Al₂O₃ марки «Трилистник», далее по активности идет образец Au/ γ -Al₂O₃ (РК-113, Т прокалки 350 °С) и наименьшее значение $K_{уд}$ у образца Au/ γ -Al₂O₃ (РК-113, Т прокалки 650 °С).

При $T = 77$ К у образца 1 $K_{уд}$ больше, чем у образца 2 в 1,3 раза и больше, чем у образца 3 в 3,5 раз.

При $T = 209$ К (промежуточная область) у образца 1 $K_{уд}$ больше, чем у образца 2 в 12,8 раз и больше, чем у образца 3 в 71,65 раз.

При $T = 296$ К у образца 1 $K_{уд}$ больше, чем у образца 2 в 5,85 раз и больше, чем у образца 3 в 33,85 раз.

Таким образом, различие в удельных каталитических активностях сильнее всего проявляется при средних температурах и слабее всего при температуре жидкого азота.

Важно отметить, что у образца 1 площадь активной удельной поверхности $S_{уд}$ в 2,4 раза больше, чем у образца 2 и в 4,3 раза больше, чем у образца 3.

Выводы

1. Активность изученных катализаторов Au/ γ -Al₂O₃ зависит от носителя и способа его приготовления.

2. Из трех исследованных катализаторов образец Au/ γ -Al₂O₃ марки «Трилистник» наиболее каталитически активен в реакции орто-пара конверсии водорода и имеет самые высокие значения удельной активной поверхности. На данном образце реакция идет по магнитному механизму во всем широком диапазоне температур, т.е. наночастицы золота обладают магнитным моментом вплоть до 200 °С.

3. Носитель γ -Al₂O₃ марки «Трилистник» можно заменить на носитель марки РК-113 (с температурой прокалки 350 °С) для приготовления каталитической системы для проведения реакции конверсии водорода в области низких температур (77–110 К), где их удельные каталитические активности практически равны.

4. Повышение температуры прокалки носителя марки РК-113 до 650 °С ухудшает каталитические свойства системы Au/ γ -Al₂O₃.

Список литературы

1. Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А. Низкотемпературная конверсия орто-водорода в пара-водород на нанесенных катализаторах Ni/Al₂O₃ // Химическая кинетика и катализ. 2020. Т. 94, № 1. С. 50-59.
2. Кудинова Е.С., Вораксо И.А., Панюкова Н.С., Нестерова Н.И., Боева О.А. Исследование каталитических свойств наночастиц, полученных методом разложения соли, в реакции орто-пара конверсии водорода // Успехи в химии и химической технологии. 2019. № 9. С. 63-64.
3. Боева О.А., Ершов Б.Г., Жаворонкова К.Н., Одинцов А.А., Соловов Р.Д., Абхалимов Е.В., Евдокименко Н.Д. Каталитические свойства наночастиц золота в реакциях H₂-D₂ обмена и орто-пара конверсии водорода // Физическая химия. 2015. Т. 463, № 4. С. 427-429.
4. Кудинова Е.С., Вораксо И.А., Кривчикова А.А., Зачес О.С., Боева О.А. Исследование влияния магнитного поля на каталитические свойства наночастиц золота и серебра в реакции орто-пара конверсии водорода // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 23, № 9. С. 77-79.
5. Жаворокова К.Н. Низкотемпературный изотопный обмен в молекулярном водороде и орто-пара конверсия на пленках металлов и интерметаллидов.: дис. д-р хим. наук: 02.22.04. М., 2009. 292 с.

УДК 621.039.75

Козлов П.П., Сердюк Е.А., Тюпина Е.А.

Подбор состава низкощелочного бетона для глубинного захоронения РАО

Козлов Павел Павлович – аспирант 3-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; kozlov.p.p@muctr.ru.

Сердюк Екатерина Андреевна – выпускник кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Тюпина Екатерина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

В работе осуществлён подбор состава смеси для изготовления низкощелочного бетона как материала инженерного барьера в пункте глубинного захоронения радиоактивных отходов на основании результатов испытаний образцов на механическую прочность и определения pH порового раствора исследуемых композиций. Для снижения pH порового раствора применялись модифицирующие добавки к обычному портландцементу в виде аморфного микрокремнезёма. Установлено, что введение 60% микрокремнезёма от массы цемента позволяет добиться допустимой механической прочности для эксплуатации бетонного барьера в пункте глубинного захоронения радиоактивных отходов не ниже 7,5 МПа, а так же pH порового раствора ниже верхнего предела в 11, при котором сохраняются изоляционные характеристики ключевого элемента системы инженерных барьеров в виде компактированного бентонита.

Ключевые слова: низкощелочной бетон, бентонит, система инженерных барьеров, радиоактивные отходы, пункт глубинного захоронения радиоактивных отходов

Selection of low-ph concrete composition for geological disposal of radioactive waste

Kozlov P.P., Serdyuk E.A., Tyupina E.A.

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

As a result of the work, the composition of the mixture for the manufacture of low-pH concrete as a material for an engineered barrier at a geological disposal facility for radioactive waste was selected based on the results of testing samples for mechanical strength and determining the pH of the pore solution of the compositions under study. To reduce the pH of the pore solution, modifying additives to ordinary Portland cement in the form of silica fume were used. It was found that the introduction of 60% silica fume by weight of cement allows achieving an acceptable compressive strength for the operation of a concrete barrier at a geological disposal facility for radioactive waste of at least 7.5 MPa, as well as a pH of the pore solution below the upper limit of 11, at which the isolating characteristics of the key element of the engineered barrier system in the form of compacted bentonite are preserved.

Key words: low-pH concrete, bentonite, engineered barrier system, radioactive waste, geological disposal facility

Введение

При создании любого пункта изоляции радиоактивных отходов (РАО) общепризнанной практикой является реализация принципа мультибарьерной защиты, заключающегося в применении глубокощелочной системы, состоящей из комбинации индивидуальных и взаимозаменяющих инженерных барьеров безопасности (ИББ) [1]. Одними из универсальных ИББ, рассматриваемых в концепциях глубинного захоронения РАО, являются цементные материалы, которые могут выступать в виде следующих барьеров [2, 3]: цементная матрица, контейнер, буфер/засыпка, инженерные заглушки/перегородки и облицовка тоннелей в горной породе для размещения упаковок с РАО. Не смотря на простоту процесса и низкую стоимость сырья для включения РАО в цемент, у данного метода кондиционирования существует ряд недостатков, приводящий к разработке альтернативных методов локализации отходов, таких как иммобилизация в минералоподобную магний-калий-фосфатную матрицу [4]. Применение цементных материалов в системе инженерных барьеров (СИБ), рассматривающих в качестве ключевого элемента компактированный бентонитовый буфер в непосредственном контакте

также ограничено, поскольку высокий pH среды, создаваемый при взаимодействии потока подземных вод массива вмещающих пункт глубинного захоронения РАО (ПГЗРО) горных пород с цементным камнем может привести к снижению изоляционных свойств бентонита в виду растворения порообразующего минерала – монтмориллонита [2, 5–7]. Для исключения данного негативного сценария необходимо снизить pH порового раствора цементного камня до значения не выше 11 путём введения в состав смеси определённого количества добавки активного микрокремнезёма, образующего кальций-силикат-гидратный гель при реакции с химически несвязанной щёлочью [8, 9]. Помимо определённого уровня pH, создаваемого цементными материалами при контакте с водными средами, они также должны обладать достаточной механической прочностью для сохранения целостности барьера при механическом воздействии набухающего бентонита и гидростатического давления подземных вод [10].

Таким образом, целью настоящей работы является подбор состава низкощелочного бетона, получаемого затворением смеси обычного портландцемента, кварцевого песка полифракционного состава и активного микрокремнезёма водой с точки зрения

механической прочности на сжатие финального твёрдого продукта и pH его порового раствора.

Экспериментальная часть

Для проведения исследования использовался обычный портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н (М500), кварцевый песок полифракционного состава, микрокремнезём марки МК-90 и кремнезём пирогенный Aerosil-200. Добавление активного микрокремнезёма осуществлялось в количестве 15, 30, 45, 60, 75 % от массы цемента при водоцементном соотношении В/Ц = 0,5. Образцы для проведения испытаний на прочность при сжатии изготавливались методом пластического формования бетонной смеси в виде кубов геометрических размеров 2×2×2 см, которые отверждались в течение 28 суток при относительной влажности воздуха ~95 % в соответствии с ГОСТ 10180-2012 [11]. Испытания на прочность при сжатии проводилось на прессе ручном гидравлическом ПРГ-1-50. Определение pH порового раствора образцов на 28-е сутки твердения производились согласно методике CWE (Cold Water Extraction), которая подробно описана в работе [12].

Для подтверждения полученных результатов определения pH порового раствора при помощи метода CWE, было дополнительно произведено измерение данного показателя по следующему методу, основанному на работе [13]. Для этого бетонную смесь массой 200 г распределяли по пластиковым пробиркам объёмом 50 мл, в которых происходила её гидратация в течение 2 ч, после чего её центрифугировали в течение 10 мин при 8000 об/мин, декантировали надосадочную жидкость и производили измерение pH на лабораторном pH-метре «Анион-4100», оснащённом комбинированным электродом ЭСЛК-01.7 со стеклянным электролитическим ключом.

Результаты и обсуждение

Пределы прочности на сжатие образцов на основе бетонных смесей, перечисленных в таблице 1, полученные в результате испытаний представлены на рис. 1а. На рис. 1б представлены результаты определения pH порового раствора, полученные при помощи двух методов.

Таблица 1. Составы бетонных смесей для подбора композиции низкощелочного бетона

Обозначение		0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Массовое соотношение в смеси	Цемент	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Кварцевый песок	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	МК-90	—	0,15	0,30	0,45	0,6	0,75	—	—	—	—	—
	Aerosil-200	—	—	—	—	—	—	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75

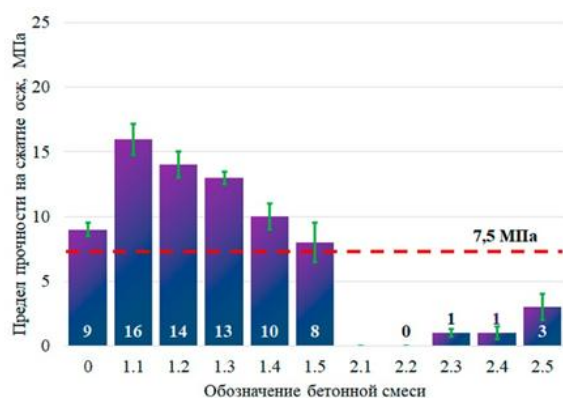


Рис. 1а - Механическая прочность при испытаниях образцов исследуемых бетонов на сжатие

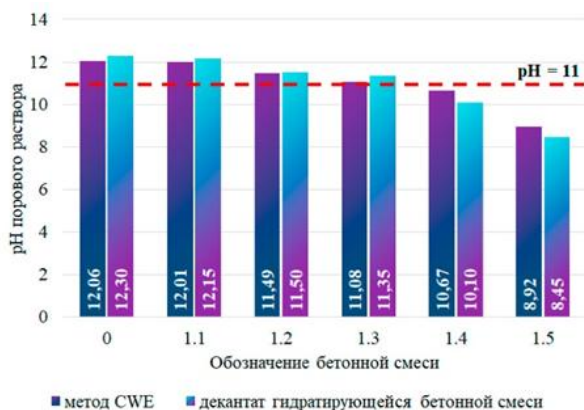


Рис. 1б - Значения pH поровых растворов образцов исследуемых бетонных смесей

По результатам испытаний обнаружено, что добавка МК-90 положительно сказывается на механической прочности бетона и её значения соответствуют требованию в виде минимально допустимого в 7,5 МПа. Образцы с использованием пирогенного кремнезёма Aerosil-200 разрушались до нагружения в виду высокой удельной поверхности, составляющей 175-225 м²/г согласно паспортным данным [14], что объясняется поглощением практически всей воды необходимой для гидратации цемента активной добавкой. Таким образом, дальнейшие исследования проводились только с использованием МК-90.

В ходе проведения работы установлено, что допустимые значения pH порового раствора для использования бетонов в ПГЗРО в контакте с компактированным бентонитовым буфером были получены для составов 1.4 и 1.5. Обнаружены близкие значения pH поровых растворов исследуемых бетонов, полученные при помощи двух разных методик, взаимно подтверждающие полученные результаты.

Заключение

Таким образом, по совокупности экспериментальных данных и предъявляемым требованиям к бетонным ИББ в ПГЗРО соответствуют составы 1.4 и 1.5. Наиболее перспективным вариантом с точки зрения механической прочности и pH порового раствора является бетонная смесь с добавлением 60 % от массы цемента микрокремнезёма марки МК-90 в виду более

высокой прочности (10 ± 1 МПа), чем для обнаруженного при 75 % активной добавки (8 ± 2 МПа), что обуславливает долговечность барьера на основе состава в условиях механической нагрузки, характерной для ПГЗРО, в виде гидростатического напора подземной воды и набухания бентонита. Также, применение состава 1.5 ограничивает слабощелочная среда ($\text{pH} = 8,45\text{--}8,92$) порового раствора, что исключает возможность осаждения в виде нерастворимых соединений ряда долгоживущих радионуклидов.

Список литературы

1. Крупская В.В., Тюпина Е.А., Закусин С.В. и др. Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский» / Радиоактивные отходы, 2023. – № 2(23). – С. 98–112. – DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-98-112.
2. Tyupina E.A., Kozlov P.P., Krupskaya V.V. Application of Cement-Based Materials as a Component of an Engineered Barrier System at Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste-A Review / *Energies*, 2023. – Vol. 16, № 2. – P. 605. – DOI: 10.3390/en16020605.
3. Tyupina E.A., Sazonov A.B., Sergeicheva Y.V. et al. Application of thermally expanded graphite for the cementation of cesium- and tritium-containing waste oils / *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016. – Vol. 7, № 2. – P. 196–203. – DOI: 10.1134/S2075113316020258.
4. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В. и др. Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов / Журнал прикладной химии, 2019. – Т. 92, № 4. – С. 450–457. – DOI: 10.1134/S0044461819040042.
5. Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла / Успехи в химии и химической технологии, 2012. – Т. 26, №. 6(135). – С. 92–95.
6. Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments / *Applied Sciences*, 2022. – Vol. 12, №. 6. – DOI:10.3390/APP12063074.
7. Tyupina E.A., Kozlov P.P., Boldyrev K.A. et al. Prediction of Filtration Properties of Portland Cement Concrete Based on the Results of Calibration of the Basic Hydration Simulation / *The Open Chemical Engineering Journal*, 2025. – Vol. 19. – P. 1–11. – DOI:10.2174/0118741231367631250313070739.
8. García Calvo J.L., Hidalgo A., Alonso C. et al. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression // *Cement and Concrete Research*, 2010. – Vol. 40, №. 8. – P. 1290–1297. – DOI:10.1016/J.CEMCONRES.2009.11.008.
9. García Calvo J.L., Alonso M.C., Hidalgo A. et al. Development of low-pH cementitious materials based on CAC for HLW repositories: Long-term hydration and resistance against groundwater aggression // *Cement and Concrete Research*, 2013. – Vol. 51. – P. 67–77. – DOI:10.1016/J.CEMCONRES.2013.04.008.
10. Козлов П.П., Тюпина Е.А. Обоснование выбора цементных материалов как компонента системы инженерных барьеров ПГЗРО с точки зрения физико-механических свойств // Успехи в химии и химической технологии, 2023. – Т. 37, №. 9. – С. 115–118.
11. ГОСТ 10180-2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – Введ.: 01 июля 2013 г.
12. Plusquellec G., Geiker M.R., Lindgård J. et al. Determination of the pH and the free alkali metal content in the pore solution of concrete: Review and experimental comparison // *Cement and Concrete Research*, 2017. – Vol. 96. – P. 13–26. – DOI:10.1016/J.CEMCONRES.2009.11.008.
13. Gartner E.M., Tang F.J., Weiss S.J. Saturation factors for calcium hydroxide and calcium sulfates in fresh Portland cement pastes // *Journal of the American Ceramic Society*, 1985. – Vol. 68, №. 12. – P. 667–673. – DOI:10.1111/J.1151-2916.1985.TB10122.X.
14. AEROSIL 200 | Evonik [Электронный ресурс]. – URL: https://products.evonik.com/assets/or/ld/AEROSIL_200_TDS_RU_RU_TDS_PV_52043839_ru_RU_WORLD.pdf (Дата обращения 06.05.2025 г.).

УДК 615.46:546.41'65:546.655.3

Кузнецова П.Д., Петракова Н.В., Мальцев С.А., Жуков А.В., Чижевская С.В., Комлев В.С.

Гидроксиапатит кальция, допированный неодимом, для медицинского применения

Кузнецова Полина Дмитриевна, студент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Петракова Наталия Валерьевна, к.т.н., старший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, 119334, г. Москва, пр-кт Ленинский, д. 49.

Мальцев Сергей Анатольевич, аспирант, инженер-исследователь, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, 119334, г. Москва, пр-кт Ленинский, д. 49.

Жуков Александр Васильевич, к.х.н., доцент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Чижевская Светлана Владимировна, д.х.н., профессор, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Комлев Владимир Сергеевич, чл.-корр. РАН, главный научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, 119334, г. Москва, пр-кт Ленинский, д. 49.

e-mail: kuznesova-polina2105@mail.ru

Одним из перспективных материалов для замещения костных дефектов является гидроксиапатит, допированный редкоземельными элементами. В работе исследовано влияние концентрации неодима на фазовый состав гидроксиапатита, полученного методом осаждения из водных растворов. Представлены результаты рентгенофазового анализа, люминесцентной и инфракрасной спектроскопии полученных порошков, измерений удельной поверхности

Ключевые слова: биоматериалы, гидроксиапатит, редкоземельные элементы, неодим.

Neodymium-doped hydroxyapatite for medical applicationsKuznetsova P.D.¹, Petrakova N.V.², Maltsev S.A.² Zhukov A.V.¹, Chizhevskaya S.V.¹, Komlev V.S.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

One of the promising materials for bone defect replacement is hydroxyapatite doped with rare-earth elements. This study investigates the effect of neodymium on the phase composition of hydroxyapatite obtained by precipitation from aqueous solutions. The results of X-ray phase analysis, luminescent and infrared spectroscopy of the obtained powders, and specific surface area measurements are presented.

Key words: biomaterials, hydroxyapatite, rare-earth elements, neodymium.

Введение

Материалы на основе гидроксиапатита кальция (ГА) нашли широкое применение в области медицины в качестве костных имплантатов. Близость химического состава ГА и минерального компонента костной ткани человека определяет их биосовместимость и биоактивность [1]. В последнее время внимание исследователей направлено на модифицирование свойств ГА для придания имплантату дополнительных функциональных свойств – усиление регенерации костной ткани и возможность точного отслеживания восстановления поврежденного участка.

Модификацию свойств ГА осуществляют путем катионных замещений в его кристаллической структуре, влияющих на физико-химические и биологические свойства, в частности, термическую стабильность, механические свойства, растворимость в среде организма, биосовместимость и остеоинтеграцию.

Включение в структуру ГА катионов редкоземельных элементов (РЗЭ) позволяет наделить биоматериал характерными для ряда РЗЭ люминесцентными свойствами, что сделает возможным визуализацию имплантата с помощью неинвазивных методов контроля (КТ, МРТ и др.). Известно также, что РЗЭ могут положительно влиять

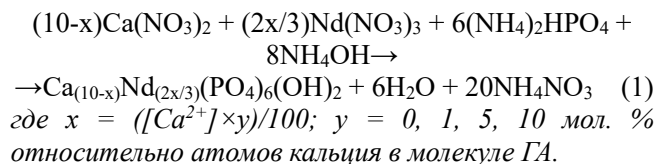
на такие свойства имплантата как коррозионная стойкость, антибактериальная и противовоспалительная активность [2, 3].

В настоящей работе обсуждаются результаты замещения ионов кальция на ионы неодима (Nd^{3+}), обладающего спектрами поглощения в инфракрасной области, что делает материал перспективным для биовизуализации. Ближнее инфракрасное излучение Nd^{3+} лежит в области прозрачности биологических тканей, что делает его пригодным для глубокого проникновения [4-5].

Цель настоящей работы – получение методом осаждения из водных растворов порошков гидроксиапатита, допированных неодимом, и изучение влияния концентрации допанта на их фазовый состав и люминесцентные свойства продуктов синтеза.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов для синтеза ГА использовали нитраты кальция и неодима: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Количество исходных компонентов рассчитывали в соответствии с соотношением $(\text{Ca}+\text{Nd})/\text{P}=1,67$ для заданных фаз (подобно соотношению $\text{Ca}/\text{P}=1,67$ в ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ по уравнению реакции (1):



К раствору нитрата кальция (0,5М) добавляли раствор нитрата неодима (0,1М) и к полученному раствору по каплям добавляли раствор гидрофосфата аммония (0,5М). Раствором аммиака поддерживали величину pH суспензии на уровне $\sim 10,5$. Осаждение проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании системы. Полученный осадок подвергали старению в течение 24 ч, после чего отделяли от маточного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой. После сушки осадка при температуре 70 °С его измельчали в корундовой ступке, просеивали через сито 100 мкм и подвергали термической обработке при температуре 1300 °С (скорость нагрева 10 °С/мин, длительность изотермической выдержки 1 ч). Полученные образцы были пронумерованы в соответствии с расчетным содержанием неодима: ГА Nd-0, ГА Nd-1, ГА Nd-5, ГА Nd-10.

Порошки изучали методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра TD-3700 (Tongda, KHP), снабженного детектором Mythen2 (Швейцария) Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием базы данных ICDD PDF2.

Площадь удельной поверхности образцов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) с помощью газоадсорбционного анализатора Tristar 3000 (Micromeritics, США). Средний диаметр частиц рассчитывали по формуле (2):

$$D_{\text{БЭТ}} = 6000 / (S_{\text{уд}} \cdot \rho) \quad (2)$$

где ρ – теоретическая плотность ГА (3,156 г/см³).

Инфракрасные (ИК) спектры образцов с преобразованием Фурье регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Avatar-330 (Nicolet, США) в диапазоне 7800–350 см⁻¹ с разрешением 0,9 см⁻¹.

Спектры возбуждения и люминесценции синтезированных образцов регистрировали в стационарном режиме с помощью спектрофлуориметра OmniFluo (Zolix, Китай) при длине волны возбуждения (λ_{exc}) 586 нм, в диапазоне эмиссии (λ_{em}) 850–1150 нм с разрешением 0,5 нм.

Результаты

По данным РФА (рис. 1) порошки прекурсоров соответствуют структуре гидроксиапатита гексагональной модификации (ICDD №09-0432). Широкие рефлексы, присутствующие на всех дифрактограммах, свидетельствуют о низкой кристалличности и малом размере слагающих порошки частиц.

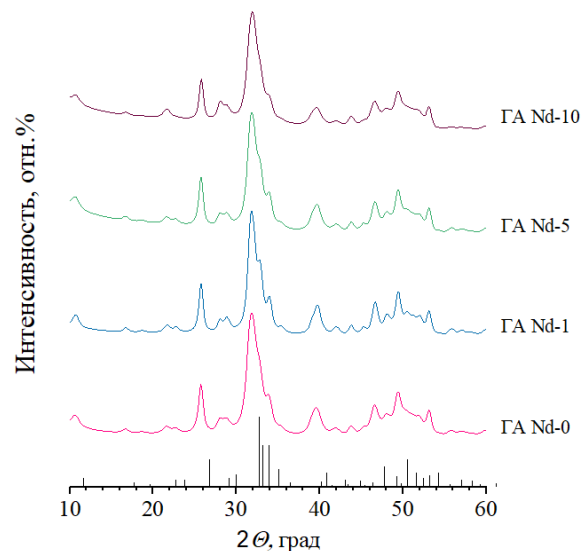


Рис. 1. Дифрактограммы порошков ГА Nd без термообработки.

Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) показала, что величина составляет 15–20 нм. Как и следовало ожидать, при повышении температуры термообработки наблюдается увеличение размеров ОКР: с 15 нм (без термообработки), до 30 нм (700 °С), 80 нм (1000 °С) и >500 нм (1300 °С, для состава ГА Nd-0).

Средний размер частиц до термической обработки (по результатам низкотемпературной адсорбции азота) составляет: 17, 20, 13 и 11 нм для составов ГА Nd-0, ГА Nd-1, ГА Nd-5, ГА Nd-10 соответственно, что согласуется с данными РФА.

Термообработка порошков при 1300 °С (рис. 2) приводит к кристаллизации монофазного гидроксиапатита (за исключением ГА Nd-10, в составе образца присутствовало ~ 2 масс. % Nd₂O₃), что свидетельствует о вхождении допанта в структуру ГА.

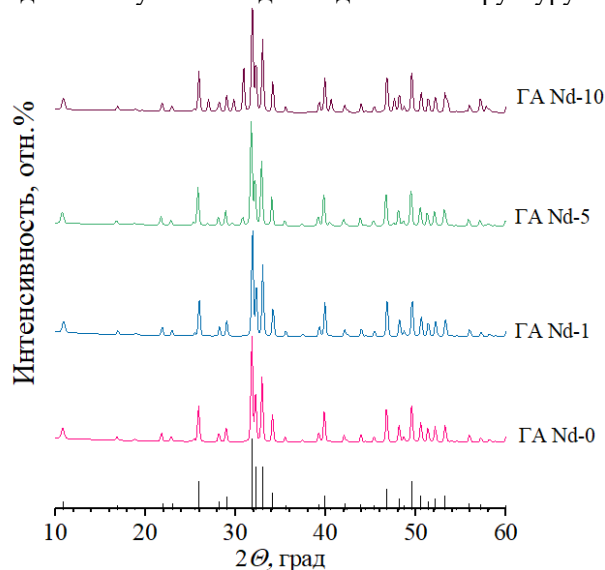


Рис. 2. Дифрактограммы порошков ГА Nd после термообработки.

Параметры элементарной ячейки a и c порошков ГА после термообработки при 1300 °С увеличиваются с повышением содержания допанта (рис. 3–4).

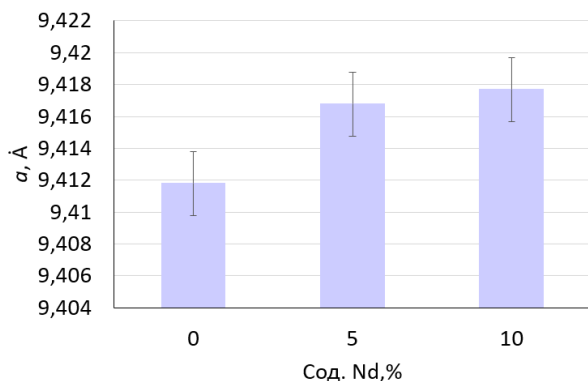


Рис. 3. Зависимость кристаллографического параметра *a* порошков ГА Nd после термообработки.

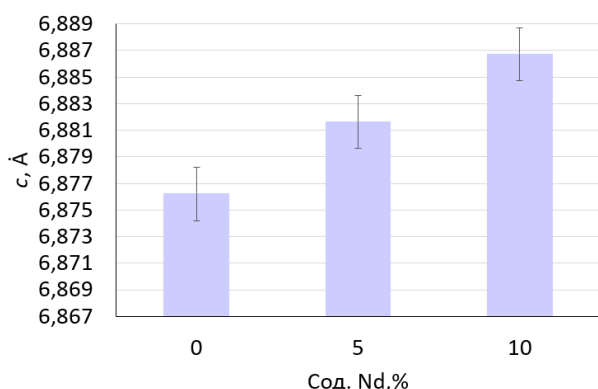


Рис. 4. Зависимость кристаллографического параметра *c* порошков ГА Nd после термообработки.

По данным ИК-спектроскопии в образцах после термообработки при 1300°C присутствуют характерные для ГА полосы поглощения PO_4^{3-} -групп: 450-490, 570-640 и 950-1120 см^{-1} и OH^- -групп: 635 и 3570 см^{-1} . Наличие полос карбонатных групп (1450 см^{-1}) и воды (3000-3400 см^{-1}) обусловлено, очевидно, условиями хранения образцов (рис. 5).

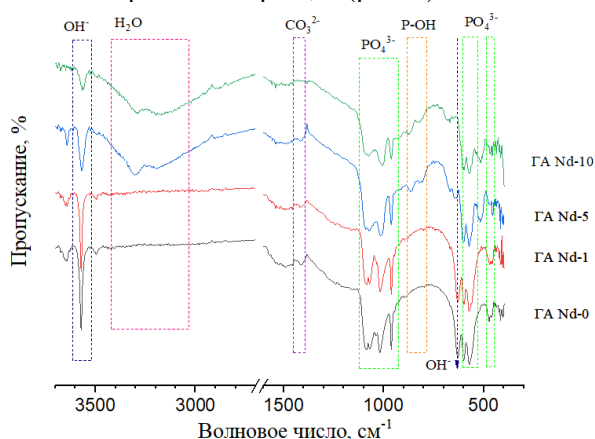


Рис. 5. ИК-спектры образцов ГА Nd после термообработки.

Анализ спектров фотолюминесценции синтезированных образцов (рис. 6) показал, что при возбуждении при длине волны $\lambda = 586$ нм наблюдаются полосы при 880, 904 и 1064 нм, которые характерны для переходов $^4\text{F}_{3/2}$ в ионе Nd^{3+} .

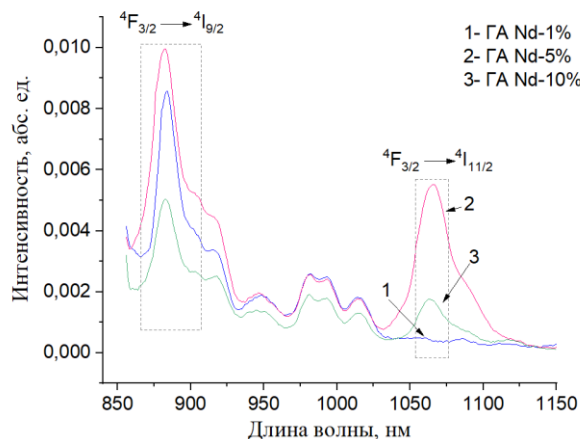


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции порошков ГА Nd после термообработки.

С увеличением содержания неодима в образцах расчёт интенсивность фотолюминесценции материала. Максимальная интенсивность свечения наблюдалась у образца состава ГА Nd-5. Резкое уменьшение интенсивности у образца с вдвое более высоким содержанием неодима (ГА Nd-10) связано с концентрационным тушением.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что допант входит в структуру гидроксиапатита. При содержании неодима до 5 мол. % синтезированные образцы представляют собой монофазный ГА, наблюдается максимальная интенсивность спектров фотолюминесценции. Увеличение содержания допанта до 10 мол. % приводит к появлению малого количества примесной фазы оксида неодима и концентрационному тушению люминесцентных свойств.

Выполнено при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-63-10056.

Список литературы

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика в медицине. М.: Наука, 2014. 284 с.
2. Huang Y., Zhai X., Ma T. Rare earth-based materials for bone regeneration: Breakthroughs and advantages / Coordination Chemistry Reviews. 2022. № 450. P. 214–236.
3. Kaur K., Singh K.J., Anand V. Lanthanide (=Ce, Pr, Nd and Tb) ions substitution at calcium sites of hydroxyl apatite nanoparticles as fluorescent bio probes: Experimental and density functional theory study // Ceramics International. 2017. № 43. P. 10097–10108.
4. Kumar R., Cheang P., Khor K. Synthesis and characterization of neodymium-doped hydroxyapatite nanoparticles // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2009. № 29. P. 227–233.
5. Del Rosal B., Pérez-Delgado A., Misiak M. Neodymium-doped nanoparticles for infrared fluorescence bioimaging: The role of the host // Journal of Applied Physics. 2015. № 118. P. 143–156.

УДК 621.039.322

Кузьмин А.А., Соловьев-Волынский Н.Н., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А., Растунова И.Л.
Изотопный обмен между водородом и водой в мембранном контактном устройстве с мембраной Aquivion

Кузьмин Арсений Алексеевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

Соловьев-Волынский Николай Николаевич, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Вораксо Иван Андреевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; e-mail: vorakso.i.a@muctr.ru

Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., доц, заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики.

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

В работе представлены результаты исследования проницаемости протонообменной мембраны Aquivion по воде в зависимости от температуры. Также в статье представлены результаты определения массообменных характеристик процесса химического изотопного обмена между водородом и водой в контактном устройстве мембранного типа с мембраной Aquivion. Проведено сравнение данной мембраны с исследуемыми ранее аналогичными сульфокатионитными мембранами отечественного и зарубежного производства применительно к процессам изотопного обмена.

Ключевые слова: химический изотопный обмен (ХИО), мембрана Aquivion, мембрана Nafion, контактное устройство мембранного типа, система вода-водород, массообменные характеристики.

Isotopic exchange between hydrogen and water in a membrane contact device with Aquivion membrane

Kuzmin A.A., Soloviev-Volynsky N.N., Chebotov A.Yu., Vorakso I.A., Rastunova I.L.

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

The paper presents the results of a study of the permeability of the Aquivion proton exchange membrane to water depending on temperature. The article also presents the results of determining the mass transfer characteristics of the process of chemical isotope exchange between hydrogen and water in a membrane-type contact device with an Aquivion membrane. A comparison of this membrane with previously studied similar sulfocationite membranes of domestic and foreign production was carried out in relation to isotope exchange processes.

Key words: chemical isotope exchange (CIE), Aquivion membrane, Nafion membrane, membrane-type contact device, water-hydrogen system, mass transfer characteristics.

Введение

Химический изотопный обмен между водородом и водой проводится преимущественно в вертикальных колоннах, где контактным элементом служит насадка, а гидрофобный катализатор загружен послойно или смешанно. В таком случае при контакте жидкости с зерном гидрофобного катализатора нарушается равномерность распределения воды по сечению колонны, вследствие чего пропускная способность колонны – линейная скорость парогазового потока – не превышает 0,3 м/с [1].

В РХТУ им. Д. И. Менделеева было разработано контактное устройство мембранного типа (КУМТ), в котором парогазовое пространство, содержащее катализатор, отделено от воды перфторированной сульфополимерной мембраной, проницаемой для

воды, но непроницаемой для газа [2]. В отличие от традиционных насадочных контактных устройств КУМТ обладают гораздо большей пропускной способностью – линейная скорость парогазового потока может превышать 5 м/с [3], а также в таких устройствах отсутствует требование к гидрофобности катализатора, так как он отделён от воды мембраной. Процесс массообмена в КУМТ лимитируется стадиями, связанными с мембраной [3-5], поэтому проницаемость мембраны по воде – одна из её основных характеристик, наряду с механической прочностью и радиационной стойкостью.

Исследование проницаемости мембраны

Исследование проницаемости мембран проводилось в КУМТ с использованием метода изотопной метки.

Таблица 1. Проницаемость мембран по воде в диапазоне температур 298-343 К

Мембрана	Толщина, мкм	Проницаемость, $w \cdot 10^2$, моль/(м ² ·с)			
		298 К	313 К	333 К	343 К
Aquivion	185	5,6±0,3	7,7±0,5	10,4±0,8	11,7±0,4
МФ-4СК [7]	250	2,7±0,4	4,4±0,4	7,1±0,4	9,1±0,3
Nafion 117 [7]	183	5,2±0,1	8,6±0,5	12,3±0,4	13,2±0,8
Nafion 212 [7]	50,8	17,3±0,4	21,7±1,3	27,9±4,2	38,4±1,1

Исследуемая мембрана помещалась в контактное устройство, через одну ячейку которого циркулировала вода с изменённым во водороду изотопным составом, а во вторую ячейку подавалась вода природного изотопного состава. Подробнее методика исследования проницаемости мембран по воде описана в работе [6]. В таблице 1 представлено сравнение проницаемости (w , моль/(м²·с)) мембраны Aquivion с ранее исследованными мембранами типа Nafion [7].

Мембрана Aquivion обладает сравнительно высокой проницаемостью – значения w очень близки с Nafion 117, которая практически такая же по толщине. Основываясь на этих данных, гипотеза, о том, что проницаемость мембраны, при прочих равных условиях в основном зависит от толщины, укрепляется. По температурной зависимости константы скорости изотопного обмена для мембраны Aquivion было определено значение наблюдаемой энергии активации процесса: $E_A = 14,0 \pm 1,5$ кДж/моль. Такое значение хорошо согласуется с ранними работами [6, 7].

Исследование массообмена в КУМТ

Для исследования массообменных характеристик ХИО в контактном устройстве с использованием

плоской мембраны Aquivion была проведена серия экспериментов при различных потоках водорода (G_{H_2}), при температуре 333 К и при атмосферном давлении $P = 0,1$ МПа. Анализ измерений проводился по дейтерию и тритию. Все эксперименты проводились в установке, схема которой представлена на рисунке 1.

В пространство без катализатора подавался поток воды с природным изотопным составом. В пространство, заполненное катализатором (РХТУ-3СМ), подавался поток водорода с изотопной меткой. Входящий поток водорода насыщается парами выходящего из КУМТ потока воды. Выходящий поток водорода осушается и сжигается для удобства анализа.

Для проведения стадии каталитического изотопного обмена в КУМТ был выбран гидрофобный платиновый катализатор РХТУ-3СМ по причине его высокой активности ($k > 10\text{--}20$ с⁻¹) [8]. При использовании активного катализатора общая эффективность процесса ХИО определяется фазовой составляющей [1, 4, 5].

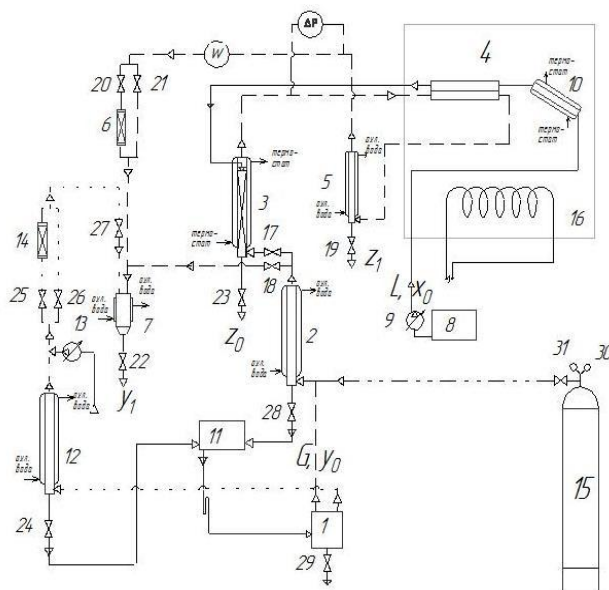


Рис. 1. Схема установки по изучению массообменных характеристик КУМТ с трубчатыми мембранами:

- 1 – электролизный блок; 2, 5, 12 – холодильник-сепаратор;
3 – насытительная колонна; 4 – контактное устройство мембранного типа;
14 – ловушки с силикагелем; 7 – пламенная горелка; 8, 11 – емкости;
9 – мембранный насос; 13 – воздушный насос; 10 – теплообменник;
15 – баллон с азотом; 16 – воздушный термостат; 17–29 – краны;
30 – редуктор; 31 – вентиль; w – гигрометр; ДР – дифференциальный манометр.

Изотопный анализ проб, аналогично экспериментам по определению проницаемости мембран, по дейтерию осуществлялся денсиметрическим методом на плотнометре Anton Paar DMA5000M, а по тритию – сцинтилляционным методом на приборе Tri-Carb 2810 TR.

Число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) в КУМТ при данных условия проведения

процесса ХИО рассчитывали на основании диаграммы Мак-Кабэ – Тиле [1] по уравнению:

$$N = \frac{\lg \frac{\Delta_{yB}}{\Delta_{yM}}}{\lg \alpha}, \quad (1)$$

где Δ_{yB} , Δ_{yM} – большая и меньшая движущая сила процесса изотопного обмена на разных концах КУМТ, соответственно.

Затем на основании экспериментальных данных по уравнению 2 рассчитывалось число единиц переноса (ЧЕП):

$$N_y = N \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \cdot \ln \frac{\alpha}{\lambda} \quad (2)$$

С использованием полученного значения N_y рассчитывали значение коэффициента массопередачи K_{oy} (м/с):

$$K_{oy} = \frac{G_{п-г} \cdot N_y}{S_M}, \quad (3)$$

где S_M – площадь поверхности мембраны, м²; $G_{п-г}$ – поток парогазовой смеси, м³/с.

В таблице 2 представлены результаты определения массообменных характеристик процесса химического изотопного обмена в КУМТ с мембраной Aquivion.

Малые значения ЧЕП и ЧТСР по сравнению с ранними экспериментами [4-7] связан с малым размером исследуемой мембраны Aquivion – её

площадь в 6,5 меньше, что приводит к меньшему времени контакта реагирующих фаз.

Таблица 2. Массообменные характеристики процесса ХИО в КУМТ с мембраной Aquivion

Т, К	G_{H_2} , нл/ч	ЧТСР	ЧЕП	$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с
333	40	0,08	0,22	4,81±0,36
	80	0,07	0,24	10,53±0,58

Также объём камеры КУМТ, используемый для данных экспериментов в 10 раз меньше, чем в ранних экспериментах. Для того чтобы учесть это различие был проведён сравнительный эксперименты с малым КУМТ с мембраной МФ-4СК. Результаты данных экспериментов представлены в таблице 3.

Таблица 3. Сравнение массообменных характеристик процесса ХИО в КУМТ с мембранами Aquivion и МФ-4СК

Т=333 К, Р=0,1 МПа, λ=1									
G_{H_2} , нл/ч	МФ4-СК [6]			МФ4-СК (малый КУМТ)			Aquivion (малый КУМТ)		
	ЧТСР	ЧЕП	$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с	ЧТСР	ЧЕП	$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с	ЧТСР	ЧЕП	$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с
80	0,31	0,52	4,27±0,12	0,07	0,26	11,5±1,8	0,07	0,24	10,53±0,58

Значения массообменных характеристик ХИО в малом КУМТ с мембранами Aquivion и МФ-4СК совпадают в пределах точности определения. Также, следует отметить значительный рост коэффициента массопередачи в малом КУМТ по сравнению с классическим, что, вероятно, можно объяснить уменьшением толщины приграничного диффузионного слоя за счёт турбулизации потока.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030»

Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. // М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
2. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2 375 107. Рос. Федерация. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.
3. Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А., Розенкевич М.Б. Изотопный обмен между водородом и водой в контактных устройствах с трубчатыми мембранами // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 6. С.46-51. DOI: 10.53884/27132854_2023_6_46
4. Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А. Новые контактные устройства мембранного типа для детритизации низкоактивных водных

третийсодержащих отходов // Химическая промышленность сегодня. 2022. № 3. С.22-27. DOI: 10.53884/27132854_2022_3_22

5. Rastunova I.L., Chebotov A.U., Vorakso I.A., Rozenkevich M.B. Mechanism of isotope exchange of hydrogen with water in membrane contact devices // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1696. P. 012042.

6. Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А., Орехов А.В., Попов А.С. Массообменные характеристики изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа с перфторированными сульфокатионитными мембранами // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'23 junior: Сборник докладов 16-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова, Саров, 02–08 июля 2023 года. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». 2024. С. 397-410.

7. Chebotov A.Yu., Vorakso I.A., Rastunova I.L., Rozenkevich M.B. Studying the Properties of Membranes for Isotopic Exchange between Hydrogen and Water in Membrane Contact Devices // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Vol. 98, No. 12, P. 2870–2873. DOI: 10.1134/S0036024424702145

8. Сахаровский Ю.А., Никитин Д.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Асновский В.Н., Баранов С.В., Глазков С.П., Суслов А.П. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой. Пат. РФ. № 2307708. Опубл. 10.10.2007. Бюлл. №28.

УДК 544.526.5:535.376

Липаева У.И., Жуков А.В., Чижевская С.В.

Синтез нитрат-цитратным методом люминофоров $\text{CeO}_2\text{:Sm}^{3+}$

Липаева Ульяна Игоревна – студент 5 курса;

Жуков Александр Васильевич – к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; zhukov.a.v@muctr.ru

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

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье описано получение люминофоров $\text{CeO}_2\text{:Sm}^{3+}$ цитрат-нитратным способом с изменением содержания ионов Sm^{3+} в диапазоне от 0,25 до 5 %. Исследованы кристаллическая структура и люминесцентные свойства синтезированных материалов. По данным рентгенофазового анализа, синтезированные образцы представляют собой монофазный CeO_2 со структурой флюорита. С повышением концентрации Sm^{3+} отмечается увеличение параметра решётки. Люминесценция в оранжево-красной области спектра (572–620 нм) наблюдалась при возбуждении в УФ-диапазоне (365 нм). Максимальная интенсивность излучения достигнута при содержании ионов Sm^{3+} 1 %.

Ключевые слова: люминесценция, оксид церия, цитрат-нитратный метод, ионы самария, рентгенофазовый анализ.

Synthesis by the nitrate-citrate method of CeO_2 powders activated with Sm^{3+}

Lipaeva U.I., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

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

*This paper presents the results of synthesizing $\text{CeO}_2\text{:Sm}^{3+}$ phosphors using the nitrate-citrate method with varying samarium ion concentrations (0,25–5%). The crystal structure and luminescent properties of the obtained materials were investigated. X-ray phase analysis confirmed the formation of monophasic CeO_2 with a fluorite structure and an increase in unit cell parameters with higher Sm^{3+} content. Luminescence in the orange-red spectral region (572–620 nm) was observed under UV excitation (365 nm). Maximum emission intensity was achieved at 1% Sm^{3+} .
Keywords: luminescence, cerium oxide, nitrate-citrate method, samarium ions, X-ray diffraction analysis.*

Введение

Изучение свойств люминофоров, начавшееся более века назад, продолжает оставаться актуальным направлением исследований, особенно в области фотонных и электролюминесцентных технологий. В последние десятилетия особый интерес вызывают оксидные люминофоры, активированные редкоземельными элементами (РЗЭ), благодаря уникальным оптическим свойствам и перспективам применения в оптоэлектронных и дисплейных устройствах. Люминофоры играют ключевую роль в устройствах отображения информации и светодиодах (LED), так как их оптические свойства напрямую влияют на качество продукции. Оксидные люминофоры обладают более высокой химической и термической стабильностью по сравнению с широко используемыми сульфидными люминофорами, такими как ZnS:Cu , Al и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$. Эти свойства делают их устойчивыми к деградации в условиях высокого вакуума и электронного возбуждения [1].

Особое место среди материалов такого рода занимает оксид церия (CeO_2) с кубической флюоритовой структурой, легированный РЗЭ [2], обладающий низкой энергией фононов, высокой термической стабильностью, низкой токсичностью и высокой подвижностью кислорода. РЗЭ могут встраиваться в кристаллическую решетку оксида церия из-за близости их ионных радиусов [3]. Благодаря механизму переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, диоксид церия эффективно поглощает энергию возбуждения и передаёт её активаторным центрам,

что приводит к интенсивной люминесценции в видимой области спектра и позволяет создавать высокоэффективные люминофоры с управляемыми характеристиками излучения [4]. Люминофоры на основе РЗЭ могут создавать трехцветное освещение, при этом белый цвет получается за счет излучения синего, зеленого и красного цветов, соответственно, при 450, 550 и 610 нм, что важно для энергоэффективных источников освещения и дисплеев [5].

Для активирования CeO_2 используют преимущественно трехвалентные РЗЭ (La, Pr, Sm, Eu), в результате чего повышается подвижность кислорода в решётке и термическая стабильность. Самарий, используемый в качестве активирующего иона, обладает высокой квантовой эффективностью и узкой полосой излучения. Люминофоры, активированные ионами Sm^{3+} , излучают в красной области спектра при их возбуждении в ближнем УФ-диапазоне [6].

Люминесцентные характеристики функциональных материалов определяются двумя факторами: концентрацией активирующих ионов и методом синтеза прекурсоров. Современные варианты синтеза включают широкий спектр подходов – от классического твердофазного синтеза и методов осаждения до гидротермального синтеза и цитрат-нитратного метода. Однако каждый метод имеет недостатки. Так, например, твердофазный синтез, несмотря на простоту, требует более высоких режимов термообработки (до 1500°C) и длительной

изотермической выдержки ($\tau_{\text{ив}} \geq 6$ ч), что повышает энергоёмкость процесса и риску деградации люминесцентных центров. Методы осаждения, хотя и обеспечивают получение наноструктурированных продуктов, не обеспечивают контроль морфологической однородности частиц из-за неравномерного формирования центров кристаллизации и роста кристаллов.

Согласно [7, 8] цитрат-нитратный метод обеспечивает необходимые функциональные характеристики синтезируемых материалов при относительно невысоких экономических затратах. Формирование металлоорганических комплексов в растворе, лежащее в основе метода обеспечивает атомарную гомогенизацию компонентов за счёт хелатирования ионов металлов цитрат-лигандами; а также управляемую морфологию частиц, что исключительно важно для интенсивности люминесценции. Полученные этим методом люминофоры демонстрируют повышенную квантовую эффективность и узкополосное излучение вследствие минимизации дефектов кристаллической решётки и равномерного распределения активирующих ионов.

В связи с вышеизложенным, представляло интерес установить возможность синтеза цитрат-нитратным методом порошков люминофора на основе оксида церия с варьируемым содержанием ионов самария и изучить их свойства.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для получения порошков люминофора $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$ использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «чда», Sm_2O_3 , «чда», HNO_3 , «осч» и лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, «чда». Растворением нитрата церия в воде и оксида самария в азотной кислоте были получены растворы с концентрациями соответственно 200 г/л и 20 г/л. Путём смешения исходных растворов были получены системы $\text{CeO}_2:x\%\text{Sm}^{3+}$, где x варьировался от 0,25 до 5 %. Затем к этим растворам была добавлена лимонная кислота в молярном соотношении 1:1 к сумме ионов металлов в растворе. Растворы упаривали при $t = 70^\circ\text{C}$ до состояния геля и сушили при $t = 90^\circ\text{C}$ до светло-желтого ксерогеля. Полученные прекурсоры дезагрегировали растиранием в агатовой ступке и подвергли термообработке в муфельной печи при $t = 1200^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, $\tau_{\text{ив}} = 2$ ч).

Синтезированные образцы изучали методами РФА (дифрактометр D2 Phaser, Bruker) и фотолюминесценции (спектрофлуориметр Fluorolog FL3-22, Horiba Jobin Yvon). Измерение фотолюминесценции проводили в диапазоне длин волн 400–710 нм с шагом 0,1 нм при возбуждении ксеноновой лампой Ushio UXL-450S/O мощностью 450 Вт.

По данным РФА все синтезированные порошки являлись монофазными (CeO_2 с флюоритовой структурой). Наблюдаемые на дифрактограммах интенсивные узкие рефлексы свидетельствуют о высокой степени кристалличности материала.

Расчеты при помощи программного обеспечения TOPAS 5 показали, что введение в кристаллическую решетку CeO_2 ионов самария приводит к линейному увеличению параметра a кристаллической решетки CeO_2 (рис. 1).

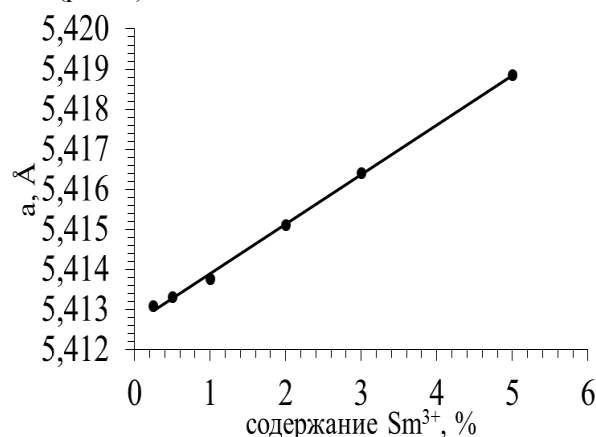


Рисунок 1. Зависимость параметра кристаллической решетки CeO_2 от содержания ионов Sm^{3+} .

Объем элементарной ячейки CeO_2 также линейно увеличивается в интервале $158,6 - 159,1 \text{ Å}^3$ вследствие замещения ионов Ce^{4+} на Sm^{3+} , зарядовая компенсация достигается за счет кислородных вакансий. Полученные данные согласуются с данными работы [7].

Содержание ионов Sm^{3+} в кристаллической решетке CeO_2 оказывает влияние не только на кристаллическую структуру, но и на люминесцентные свойства полученных образцов. Спектры фотолюминесценции были записаны при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ нм}$. На рис. 2 представлены спектры люминесценции образцов $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$ с разным содержанием активатора.

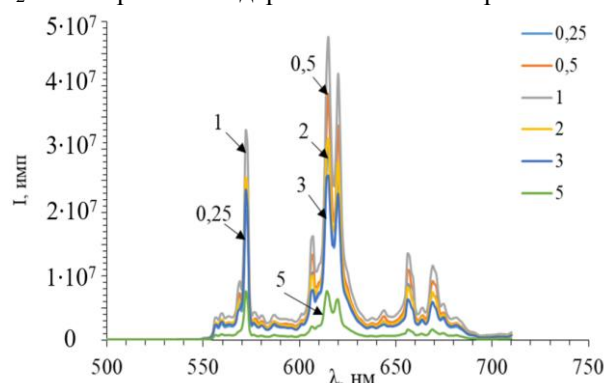


Рисунок 2. Спектры излучения $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$.

Наиболее интенсивные полосы излучения наблюдаются при длинах волн 572 нм, 615 нм и 620 нм. Излучение люминофоров, возбуждаемых светом ближнего УФ-диапазона, в оранжево-красной области видимого спектра возможно из-за различных 4f-электронных переходов ионов Sm^{3+} в матрице CeO_2 .

Рис. 3 представляет влияние содержания ионов самария на интенсивность излучения при указанных длинах волн.

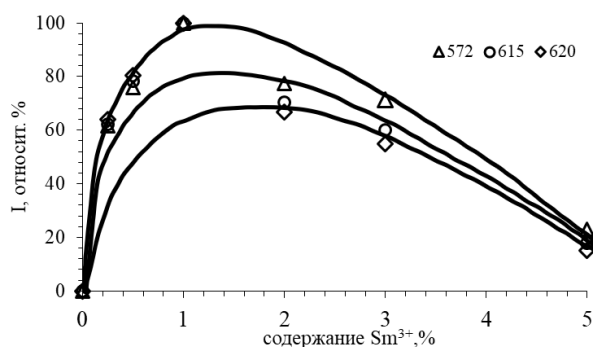


Рисунок 3. Зависимость интенсивности излучения от содержания ионов Sm^{3+} .

Можно видеть, что при увеличении содержания самария до 1 % интенсивность люминесценции возрастает, а затем (при дальнейшем увеличении содержания самария до 5 %) снижается вследствие концентрационного тушения.

Заключение

Показана возможность синтеза цитрат-нитратным методом порошков люминофора $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$ с содержанием ионов Sm^{3+} 0,25-5 %. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование монофазного оксида церия и равномерное распределение в нем ионов Sm^{3+} . Параметр кристаллической решетки и объем элементарной ячейки увеличивались с ростом концентрации ионов Sm^{3+} . Люминофоры $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$, возбуждаемые светом ближнего УФ-диапазона, излучали в оранжево-красной области видимого спектра из-за различных 4f-электронных переходов ионов Sm^{3+} в матрице CeO_2 . В люминофорах $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$ наблюдалось концентрационное гашение при концентрации ионов Sm^{3+} больше 1 мол. %.

Список литературы

1. Liu X., Chen S., Wang X. Synthesis and photoluminescence of $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders // Journal of Luminescence. 2007. V. 127. № 2. P. 650–654.
2. Chandrakar D., Kaur J., Dubey V., et al. Infrared and visible emissions of rare-earth-doped CeO_2 phosphor // Luminescence. 2015. V. 30. № 8. P. 1201–1206.
3. Chandrakar D., Kaur J., Dubey V., Suryanarayana N. S., Parganiha Y. Infrared and visible emissions of rare-earth-doped CeO_2 phosphor // Luminescence. 2015. V. 30. № 8. P. 1201–1206.
4. Serra O.A., Severino V.P., Calefi P.S., Cicillini S.A. The blue phosphor Sr_2CeO_4 synthesized by Pechini's method // Journal of Alloys and Compounds. 2001. V. 323. P. 667–669.
5. Kumar Singh R., Som S., Lu C.-H. Spectroscopic investigation of red Eu^{3+} doped ceria nanophosphors and promising color rendition for warm white LEDs // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 816. P. 152653.
6. Leel N.S., Kiran M., Kumawat M.K. et al. Oxygen vacancy driven luminescence, ferromagnetic and electronic structure properties of Eu doped CeO_2 nanoparticles // Journal of Luminescence. 2023. V. 263. P. 119981.
7. Pal A. K., Som S., Lu C.-H. Synthesis and spectroscopic analysis of Sm^{3+} doped CeO_2 ceramic powders for the application of white LEDs // Ceramics International. 2018. V. 44. № 15. P. 18256–18263.
8. R. Kumar Singh, S. Som, C.-H. Lu. Spectroscopic investigation of red Eu^{3+} doped ceria nanophosphors and promising color rendition for warm white LEDs // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 816. P. 152653.

УДК 541.15

Магомедов Г.Ю., Антропова И.Г., Магомедбеков Э.П.

“Зелёный” синтез наночастиц серебра с экстрактом багульника болотного при фотохимическом и радиационном воздействии

Магомедов Газимагомед Юсупович - аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; gazim1999@gmail.com;

Антропова Ирина Геннадьевна - кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии, директор Института материалов современной энергетики и нанотехнологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.

Представлен метод получения наночастиц серебра с использованием водного экстракта багульника болотного. Сравнены условия синтеза при воздействии света и рентгеновского излучения. Образование наночастиц подтверждено по данным спектрофотометрии. Определены размер частиц и их дзета-потенциал. Установлено, что применение рентгеновского излучения позволяет получить более стабильные и равномерные по размеру наночастицы.

Ключевые слова: наночастицы серебра, багульник болотный, “зелёный” синтез, рентгеновское облучение, дзета-потенциал.

“Green” synthesis of silver nanoparticles using ledum palustre extract under photochemical and radiation exposure

Magomedov G.Y., Antropova I.G., Magomedbekov E.P.

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

The method for obtaining silver nanoparticles using an aqueous extract of Ledum palustre is presented. Synthesis conditions under light exposure and X-ray irradiation were compared. The formation of nanoparticles was confirmed by spectrophotometric data. The particle size and zeta potential were determined. It was found that the use of X-ray irradiation allows for the production of more stable and uniform nanoparticles.

Keywords: silver nanoparticles, Ledum palustre, “green synthesis”, X-ray irradiation, zeta potential.

Введение

Широкое практическое применение наночастиц (частиц с размером менее 100 нм) обусловлено совокупностью их уникальных свойств: удельная поверхность, повышенная реакционная способность и проявление квантово-размерных эффектов. В настоящее время для их получения используются разнообразные физические и химические методы, позволяющие синтезировать наночастицы с заданными характеристиками. Однако многие из этих методов отличаются высокой стоимостью, а также сопряжены с использованием токсичных реагентов, что представляет потенциальную угрозу для окружающей среды. В связи с этим возрастает интерес к разработке альтернативных, экономически и экологически безопасных технологий синтеза наночастиц [1].

Одним из перспективных направлений является “зелёный” синтез, основанный на применении растительных экстрактов, выступающих одновременно в роли восстановителей и стабилизаторов. Такой подход отличается доступностью сырья, простотой реализации и биосовместимостью [2]. Особое внимание уделяется синтезу наночастиц серебра, обладающих уникальными физико-химическими свойствами и широким потенциалом применения в медицине, биотехнологии и материаловедении [3].

В качестве растительного агента восстановления может быть использован багульник болотный (*Ledum palustre*), содержащий широкий спектр биологически активных соединений, включая флавоноиды,

фенольные кислоты и терпены, способствующие восстановлению ионов металлов до наноразмерных форм с последующей стабилизацией частиц [4]. Наряду с традиционным фотохимическим способом синтеза наночастиц, в последние годы активно исследуется возможность использования ионизирующего излучения в качестве альтернативного метода [5].

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали багульник болотный (производитель — ООО «Красногорсклексредства»), деионизованную воду, очищенную с применением фильтров Millipore, а также нитрат серебра (AgNO_3) аналитической чистоты (производитель — ЗАО «Диаэм»).

Облучение растворов рентгенолучами проведено на рентгеновской установке, высоковольтный источник питания Spellman, мощность поглощенной дозы по дозиметру Фрикке равна 3 Гр/с при рабочих параметрах 50 мА, 40 кВ. Время облучения 20 минут [6].

Спектры оптического поглощения зарегистрированы на спектрофотометре СФ-2000 с использованием кварцевых кювет с толщиной слоя 1 см. Размер частиц определен на гранулометр ANALYSETTE 12 DynaSizer (Fritsch GmbH, Германия). Измерения дзета-потенциала проведен на приборе Zetasizer Nano (Malvern Instruments, Великобритания).

Для приготовления экстракта багульника болотного взвешивают и измельчают навеску (1 г, 10

г), растворяют в дистиллированной воде в объеме 100 мл, тщательно перемешивают, нагревают на водяной бане в течение 30 мин и отфильтровывают с помощью бумажного складчатого фильтра. Приготовление экстракта осуществлялось непосредственно перед проведением синтеза.

Раствор нитрата серебра концентрацией 0,001 моль/л готовили растворением 0,017 г AgNO_3 в 100 мл деионизированной воды с последующим перемешиванием.

Синтез наночастиц серебра осуществлен при смешивании 5 мл водного раствора багульника болотного 1г/100 мл и 95 мл 0,001 моль/л водного раствора AgNO_3 .

Результаты и их обсуждение

Методом “зелёного” синтеза получены наночастицы серебра (НЧ-Ag) с использованием

водного экстракта багульника болотного, содержащего биологически активные соединения, способные к восстановлению ионов серебра. В ходе эксперимента было установлено, что при воздействии как дневного рассеянного света, так и рентгеновского излучения наблюдалось изменение окраски реакционного раствора. Это свидетельствует о формировании наночастиц серебра, поскольку изменение цвета связано с возбуждением поверхностного плазмонного резонанса, характерного для металлических наночастиц.

Изменение окраски раствора обусловлено усилением светорассеяния, которое зависит от размера, формы и концентрации образующихся наночастиц. С увеличением размеров или количества частиц наблюдается усиление рассеяния света, что визуально проявляется в виде потемнения раствора.

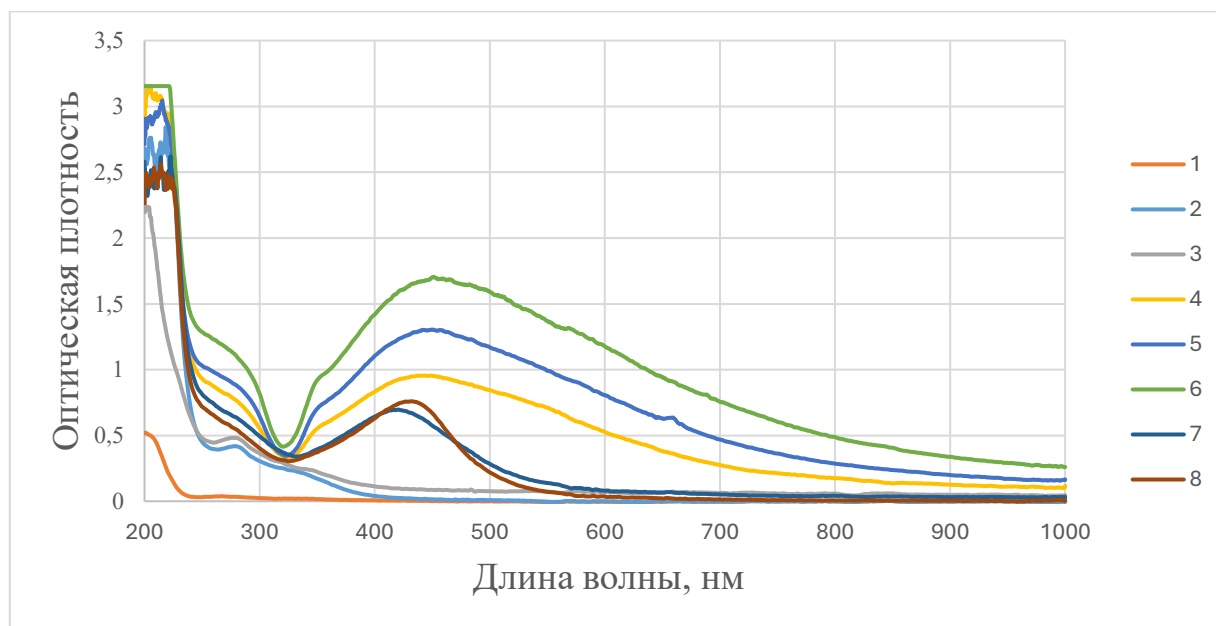


Рис. 1. Изменения во времени спектров поглощения НЧ с экстрактом багульника болотного.

1 – водный раствор AgNO_3 1 мМ; 2 – водный раствор экстракта багульника болотного концентрацией 1г/100мл; 3 – б.б. $\text{H}_2\text{O}/\text{HЧ-Ag}$; 4 – б.б./ $\text{H}_2\text{O}/\text{HЧ-Ag}$ под действием дневного рассеянного видимого света 2 сутки; 5 – б.б./ $\text{H}_2\text{O}/\text{HЧ-Ag}$ под действием дневного рассеянного видимого света 6 сутки; 6 – б.б./ $\text{H}_2\text{O}/\text{HЧ-Ag}$ под действием дневного рассеянного видимого света 14 сутки; 7 – б.б./ $\text{H}_2\text{O}/\text{HЧ-Ag}$ под действием рентгеновского облучения (3 Гр/с, 20 мин); 8 – б.б./ $\text{H}_2\text{O}/\text{HЧ-Ag}$ под действием рентгеновского облучения (3 Гр/с, 20 мин), пострadiaционный период - 4 сутки.

Рассмотрим формирование наночастиц серебра при восстановлении катионов Ag^+ в присутствии биологически активных веществ из водного извлечения багульника болотного. На рис. 1. (кривая 1) зарегистрированы спектры оптического поглощения нитрата серебра, наблюдается максимум поглощения в области 210 нм. На спектре экстракта б.б. (кривая 2) присутствует полоса плазмонного резонанса, что может являться результатом наличия в нем ароматических соединений, поглощающих в области спектра 270-280 нм. При добавлении в экстракт б.б. AgNO_3 в первые минуты изменений в спектре не наблюдаются (кривая 3). Через двое суток образуется максимум поглощения 450 нм, что свидетельствует об образовании наночастиц серебра (кривая 4). На 6 сутки максимум поглощения

увеличивается (кривая 5). Это связано с увеличением концентрации наночастиц серебра. С течением времени интенсивность полосы возрастает, достигая максимального значения через 14 сутки, что свидетельствует о завершении процесса формирования наночастиц (кривая 6). Положение максимума плазмонного поглощения не меняется и фиксируется при 450 нм, что указывает на образование частиц устойчивого размера.

При воздействии рентгеновских лучей наблюдается сдвиг полосы поглощения, максимум поглощения 420 нм (кривая 7). Это может быть связано с тем, что наночастицы серебра получаемые при рентгеновском облучении имеют меньший размер, по сравнению с частицами при действии дневного света. На 4 сутки наблюдается возрастание

и сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область 430 нм (кривая 8), что, вероятно, вызвано укрупнением НЧ серебра и их частичной агрегацией.

Таким образом, спектрофотометрические данные подтверждают, что и световое, и рентгеновское воздействие инициируют восстановление ионов серебра до металлического состояния с образованием наночастиц. При этом рентгеновское облучение обеспечивает более быстрое и эффективное формирование частиц по сравнению с фотохимическим методом.

Таблица 1. Определение размера наночастиц.

Образец	Средний размер частиц, нм
б.б/Н ₂ О/НЧ-Ag полученный под действием рентгеновского облучения	74
б.б/Н ₂ О/НЧ-Ag полученный под действием дневного рассеянного видимого света	162

Видно, что при воздействии рентгеновского облучения средний размер наночастиц равен 74 нм что значительно меньше по сравнению с частицами, синтезированными под действием дневного рассеянного видимого света. Это может связано с тем, что рентгеновское излучение обладает более высокой энергией, которая может вызывать физические и химические изменения, приводящие к формированию более мелких частиц.

Таблица 2. ζ -потенциал наночастиц Malvern zetasizer

Образец	Дзета потенциал, мВ
б.б/Н ₂ О/НЧ-Ag полученный под действием рентгеновского облучения	-14,5
б.б/Н ₂ О/НЧ-Ag полученный под действием дневного рассеянного видимого света	-15,1

Согласно данным, представленным в таблице, значение дзета-потенциала наночастиц серебра, полученных под действием рентгеновского облучения, составляет -14,5 мВ, тогда как для частиц, синтезированных в условиях фотохимического воздействия -15,1 мВ. Оба значения находятся в диапазоне ниже ± 30 мВ, что указывает на ограниченную электрокинетическую стабильность. Тем не менее, следует учитывать, что дзета-потенциал не является единственным фактором, определяющим стабильность коллоидной системы. На устойчивость также существенно влияют такие параметры, как размер и морфология частиц, ионный состав среды,

состав компонентов раствора и наличие стабилизирующих компонентов в экстракте. Таким образом, оценка стабильности требует комплексного подхода с учётом совокупности физико-химических характеристик системы [7].

Заключение

В рамках настоящей работы реализован «зелёный» синтез наночастиц серебра с использованием водного экстракта багульника болотного при фотохимическом и радиационно-химическом воздействии. Образование наночастиц подтверждено методом спектрофотометрии по наличию характерной полосы поверхностного плазмонного резонанса. Установлено, что рентгеновское излучение способствует ускоренному синтезу наночастиц и снижению их среднего размера по сравнению с синтезом при освещении. Также измерены значения дзета-потенциала. Показано, что изменение условий внешнего воздействия позволяет контролировать скорость формирования и размер наночастиц.

Выполнено в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030»

Список литературы

1. Макаров В. В., Лав А., Синицына О. В., Макарова С. С., Яминский И. В., Тальянский М. Э., Калинина Н. О. «Зелёные» нанотехнологии: синтез металлических наночастиц с использованием растений // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 3. – С. 256–269.
2. Phyto Myint U., Panfilov V. I., Kuznetsov A. E., Antropova I. G., Kalenov S. V. "Green" synthesis of silver nanoparticles using extracts of medicinal plants and their effect on the survival of yeast *Saccharomyces cerevisiae* T985 // Butlerov Communications C. – 2023. – Т. 6, № 3. – Id. 5.
3. Реджепов Д. Т., Водяшкин А. А., Сергородцева А. В., Станишевский Я. М. Биомедицинское применение наночастиц серебра (обзор) // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2021. – Т. 10, № 3. – С. 176–187.
4. Пхйё Мьинт У. Реакционная способность донника, багульника, муррайи и некоторых кумаринов в их составе : дис. ... канд. хим. наук / У. Пхйё Мьинт // М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева. — 2018. — 145 с.
5. Kim J., Lee S., Park H. X-ray induced size controlled synthesis of plasmonic silver nanoparticles for solar cell application // Материалы 9-й Международной конференции по передовым материалам и устройствам 7–10 декабря 2015 г., Чеджу, Корея. – 2015.
6. Фенин А. А., Антропова И. Г., Горностаева С. В. Практикум по радиационной химии. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. - 64 с.
7. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? // Journal of Controlled Release. – 2016. – Vol. 235. – P. 337–351

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

Марушевская Е.О., Клейн В.А., Пшеницын М.Б., Боева О.А.

Каталитические свойства наночастиц золота, нанесенных на носитель гамма оксид алюминия марки РК-113

Марушевская Екатерина Олеговна – студент; marushevskaya.ekaterina@gmail.com.

Клейн Варвара Алексеевна – студент; varya.klein@mai.ru.

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Боева Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Исследованы каталитические и адсорбционные свойства закрепленных наночастиц золота на носителе γ - Al_2O_3 марки РК-113. Образцы приготовлены методом пропитки. Проведено сравнение удельных каталитических активностей в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена для установления механизма реакции.

Ключевые слова: наночастицы, золото, катализ, водород.

Catalytic properties of gold nanoparticles deposited on a gamma aluminum oxide carrier of the PC-113 brand

Marushevskaya E.O., Klein V.A., Pshenitsyn M.B., Boeva O.A.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The catalytic and adsorption properties of fixed gold nanoparticles on a γ - Al_2O_3 carrier of the RC-113 brand have been investigated. The samples were prepared by the impregnation method. A comparison of specific catalytic activities in the ortho-para protium conversion reaction and the deuterio-hydrogen exchange reaction was carried out to establish the reaction mechanism.

Keywords: nanoparticles, gold, catalysis, hydrogen.

Введение

Жидкий водород (температура 20 К) самопроизвольно переходит из орто-модификации в пара-модификацию. При этом происходит выделение теплоты (в количестве ~ 1057 Дж/моль), превышающей теплоту испарения жидкого водорода (953 Дж/моль). По причине избыточного тепловыделения теряется около 20 % водорода за сутки во время его хранения и транспортировки [1]. Чтобы этого избежать, нужно провести реакции орто-пара конверсии водорода перед его ожижением. Чтобы провести реакцию орто-пара конверсии в газовом состоянии нужен катализатор. В данной работе исследована каталитическая система, которая включает в себя активный компонент (наночастицы Au) и носитель γ - Al_2O_3 марки РК-113.

Реакция орто-пара конверсии может протекать по магнитному механизму или по химическому. Чтобы какой из них имеет место, используется реакция дейтеро-водородного обмена, которая протекает по химическому механизму. Если удельные каталитические активности двух реакций различаются на величину большую, чем величина кинетического изотопного эффекта (в $5\div 7$ раз), значит механизмы реакций разные.

Синтез образцов для исследований

Первым и одним из важных этапов является непосредственно приготовление каталитической системы для последующего исследования, то есть подготовка носителя. Оксид алюминия нужно промыть бидистиллированной водой до тех пор, пока не перестанет появляться белая взвесь. После этого носитель помещается в печь, где прокаливается при 350°C в течение 5 часов.

Второй этап — приготовление пропиточных

растворов. Концентрация и количество соли подбирается таким образом, чтобы полностью покрыть погруженные гранулы носителя с небольшим запасом, количество чистого металла составляет в итоговой каталитической системе 1 % масс. Для получения золотых наночастиц использовался тетрахлороаурат водорода $H[AuCl_4]$ (ЧДА).

Третий этап – пропитка носителя. В полученный раствор помещаем гранулы носителя на 5 дней, после чего проводим сушку при 60°C с периодическим перемешиванием.

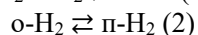
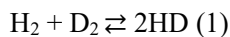
Четвертым этапом является помещение образца в реактор установки, где в вакууме происходит постепенное нагревание до $250\div 350^\circ\text{C}$ и выдерживание при данной температуре в течение $2\div 3$ часов.

После этого реактор отсекается от вакуумного насоса и в объём реактора с катализатором напускается водород давлением 0,5 торр на 2 часа, затем образец остывает в среде водорода и в конце производится откачка дифнасосом.

Экспериментальная часть

Исследования образца проведены в стеклянной высоковакуумной установке, которая состоит из блока откачки, реакционного объёма, систем измерения давления, а также системы очистки газов. Все системы изготовлены из молибденового стекла для обеспечения высокой степени чистоты процессов.

Образцы исследованы в реакциях дейтеро-водородного обмена (1), орто-пара и пара-орто конверсии протия (2) при температурах $77\div 460$ К и давлении 0,5 Торр.



Чтобы провести реакцию при высоких температурах реактор нагревали в печи. Чтобы создать низкие температуры использовались хладагенты: морозильная смесь на основе петролейного эфира (141÷271 К), жидкий метан (110 К), жидкий азот (77 К).

Для определения активной поверхности проводились исследования адсорбции водорода при различных температурах. На изотермах адсорбции наблюдалась плато, которое соответствует количеству молей водорода, адсорбированных в монослое (n_m). Активная поверхность рассчитывалась по уравнению 3:

$$S = a \cdot N_a \cdot \pi \cdot r^2 \cdot n_m \quad (3)$$

где $a = 1/2$ – коэффициент, который определяет форму хемосорбции водорода (атомарная или молекулярная);

$r = 144 \text{ пм} = 1,44 \cdot 10^{-10} \text{ см}$ – радиус атома золота.

Исходя из величины активной поверхности по уравнению 4 рассчитывалась удельная каталитическая активность:

$$K_{\text{уд}} = \frac{k_0 \cdot N_T}{S} \quad (4)$$

Где S – активная поверхность образца, см^2 ;

N_T – количество молекул в реакционном объеме при температуре реакции;

k_0 – константа скорости исследуемой реакции, с^{-1} .

По углу наклона графика зависимости логарифма удельной каталитической активности от обратной температуры по формуле 5 определена энергия активации реакции (в Дж/моль):

$$E_{\text{акт}} = -2,303 \cdot 1000 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha \quad (5)$$

Результаты и их обсуждение

1) Адсорбционные исследования:

По результатам адсорбционных исследований построены изотермы.

На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции при температурах 77÷293 К.

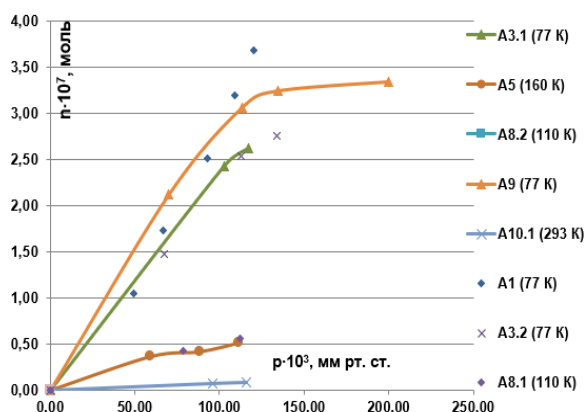


Рис. 1 Зависимость количества адсорбирующегося водорода от давления при разных температурах.

При температуре жидкого азота (77 К) в монослое адсорбируется наибольшее количество молей водорода. Далее с ростом температуры это значение понижается. По этой причине с ростом температуры снижаются расчетные значения активной и удельной активной поверхности (таблица 1).

Таблица 1. Активные и удельные активные поверхности при разных температурах для исследуемого образца

Т адсорбции, К	S, см^2	$S_{\text{уд}}$, $\text{см}^2/\text{г}$
77	280	1240
110	80	350
157	50	210
160	45	200
164	40	180
293	20	70
296	20	70

2) Каталитические исследования:

На рисунке 2 представлены температурные зависимости для реакций орто-пара конверсии (зеленым цветом) и дейтеро-водородного обмена (синим цветом). По оси ординат отложен логарифм удельной каталитической активности, по оси абсцисс обратная температура ($1000/T$). На графики нанесены средние результаты измерений при каждой температуре.

Можно заметить, что температурные зависимости имеют минимум и делятся на две области: низкотемпературную (77 К÷160 К) и высокотемпературную (~250 К÷460 К). Оба этих диапазона аппроксимированы прямыми линиями. Между ними находится переходная область, где происходит смена механизма реакции.

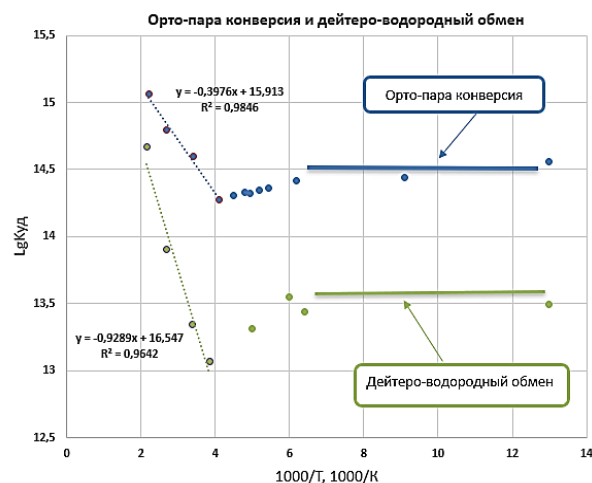


Рис. 2 Зависимость логарифма удельной каталитической активности от обратной температуры в реакциях орто-пара конверсии и дейтеро-водородного обмена.

Для реакции дейтеро-водородного обмена в низкотемпературной области энергия активации также имеет значение, близкое к 0 кДж/моль. В предыдущих работах, например [3], предполагалось

протекание данной реакции при низких температурах по механизму Или (Eley). В высокотемпературном диапазоне величина энергии активации – 17,8 кДж/моль: реакция здесь может протекать или по адсорбционно-десорбционному механизму Бонгоффера–Фаркаса, или по механизму Ридила (Rideal) [3].

Для реакции орто-пара конверсии в низкотемпературной области величина энергии активации близка к 0 кДж/моль, в высокотемпературной ее значение составляет 7,6 кДж/моль.

Сравним величины удельных каталитических активностей при разных температурах для реакций орто-пара конверсии и дейтеро-водородного обмена (табл.2).

Таблица 2. Удельные каталитические активности при разных температурах для образца на носителе РК-113 в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена

Реакция	$K_{уд} \cdot 10^{-14}$, молекул/(см ² ·с) при 77 К	$K_{уд} \cdot 10^{-14}$, молекул/(см ² ·с) при 260 К	$K_{уд} \cdot 10^{-14}$, молекул/(см ² ·с) при 373 К
Орто-пара конверсия протия	3,63±0,88	2,42	6,21±0,52
Дейтеро-водородный обмен	0,314±0,093	0,118	0,798
Отношение $K_{уд}(ОП)/K_{уд}(HD)$	11,6	20,6	7,8

Больше всего различие в удельных каталитических активностях проявляется при средних температурах, а меньше всего при низких. Отношение $K_{уд}$ во всех трех случаях больше, чем 5÷7. Исходя из этого можно сделать вывод, что исследуемые реакции протекают по разным

механизмам: в области высоких температур это разные химические, а в области низких – химический для HD-обмена и магнитный для ОП-конверсии.

Закключение

1. При повышении температуры уменьшается активная поверхность катализатора из-за уменьшения адсорбирующегося количества вещества в монослое.

2. На образце Au/γ-Al₂O₃ с маркой носителя РК-113 при низких температурах наночастицы золота сохраняют намагниченность, и реакция орто-пара конверсии идет по магнитному механизму.

3. При высоких температурах реакции орто-пара конверсии и дейтеро-водородного обмена идут по разным химическим механизмам.

Список литературы

1. Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А. Низкотемпературная конверсия орто-водорода в пара-водород на нанесенных катализаторах Ni/Al₂O₃ // Химическая кинетика и катализ. 2020. Т. 94, № 1. С. 50-59.
2. Кудинова Е.С., Вораксо И.А., Панюкова Н.С., Нестерова Н.И., Боева О.А. Исследование каталитических свойств наночастиц, полученных методом разложения соли, в реакции орто-пара конверсии протия // Успехи в химии и химической технологии. 2019. № 9. С. 63-64.
3. Одинцов А.А., Ревина А.А., Жаворонкова К.Н., Боева О.А. Каталитические свойства наночастиц золота, полученных в обратных мицеллах // Физикохимия поверхности и защиты материалов. Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия. – 2016. Т. 52, № 2. С. 156-159.

УДК 621.039.7

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

Методика оценки сорбционной способности материалов на примере серебросодержащего силикагеля «Физхимин»

Матросов – студент гр. Ф-55;

Обручиков Александр Валерьевич – к.т.н., доцент кафедры;

Меркушкин Алексей Олегович – к.х.н., доцент кафедры;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – к.х.н., заведующий кафедрой;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлена методика оценки сорбционной способности материалов, разработанная для анализа эффективности улавливания радиоактивного иодистого метила в условиях, приближенных к эксплуатационным на атомных электростанциях (АЭС). На примере серебросодержащего силикагеля «Физхимин» продемонстрированы ключевые этапы исследования: определение гранулометрического состава, количественного содержания активного компонента (серебра) и испытания при варьируемой скорости газового потока. В работе использован аттестованный высокотемпературный стенд, что обеспечило точность моделирования реальных условий пассивных систем фильтрации. Установлено, что эффективность сорбента «Физхимин» достигает 99,95% при низких скоростях потока, что подтверждает его применимость для очистки газовых выбросов АЭС. Разработанная методика может быть использована для тестирования других сорбционных материалов в атомной отрасли.

Ключевые слова: сорбционная способность; серебросодержащий силикагель; «Физхимин», радиоактивный иодистый метил; методика испытаний; высокотемпературный стенд; безопасность АЭС; пассивная фильтрация.

Sorption Capacity Assessment: Silver Silica Gel 'Fizkhimin' as a Model Material

Matrosov A.A., Obruchikov A.V., Magomedbekov E.P.

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

The article presents a methodology for assessing the sorption capacity of materials, developed to analyze the efficiency of radioactive methyl iodide (CH_3I) capture under conditions simulating operational environments at nuclear power plants (NPPs). Using the silver-containing silica gel "Fizkhimin" as an example, the key stages of the study are demonstrated: determination of granulometric composition, quantitative analysis of the active component (silver), and testing under varying gas flow velocities. The study employed a certified high-temperature test bench, ensuring accurate simulation of real-world passive filtration systems. The results show that the sorption efficiency of "Fizkhimin" reaches 99.95% at low flow velocities, confirming its applicability for cleaning NPP gaseous emissions. The developed methodology can be used to test other sorption materials in the nuclear industry.

Key words: sorption capacity; silver-containing silica gel; "Fizkhimin"; radioactive methyl iodide; testing methodology; high-temperature test bench; NPP safety, passive filtration.

Введение

Обеспечение радиационной безопасности атомных электростанций остается критически важной задачей, особенно в контексте продления срока эксплуатации действующих энергоблоков. Одним из ключевых рисков являются газоаэрозольные выбросы, содержащие радиоактивный иод-131, который в форме иодистого метила (CH_3I) представляет наибольшую опасность из-за высокой летучести и биоаккумуляции в организме [1-3]. Для удаления из парогазовой смеси различных форм радиоактивного иода при тяжелых авариях на АЭС предназначен комплекс устройств, называемых пассивная система фильтрации (ПСФ) межбололочного пространства [4]. В качестве материала для фильтра ПСФ широко применяются следующие сорбционные материалы: серебросодержащие цеолиты AgX, AgZ или силикагели AC6120, «Физхимин» [5-7]. Последний является отечественной разработкой на основе крупнопористого силикагеля с содержанием нитрата серебра 3-7%, часть которого восстановлена до металлического [8]. Основное требование,

предъявляемое для подобного рода сорбентов – способность надежно локализовать химические формы радиоиода при рабочей температуре до 300°C. При этом эффективность удаления наименее сорбируемого радиоактивного метилиодида должна быть не менее 99% [9, 10].

Для предварительного изучения сорбционных свойств высокотемпературных иодных сорбентов, а также для оценки пригодности их к последующей эксплуатации необходимы исследовательские установки, позволяющие проводить испытания при высоких температурах и различной влажности газового потока, моделирующих работу систем пассивной фильтрации АЭС. На кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана и сконструирована подобная установка, прототипом которой послужил веденный ранее в эксплуатацию стенд для изучения иодных сорбентов систем вентиляции атомных станций [11]. Так же, как и предыдущий, новый стенд был аттестован и признан годным для проведения соответствующих исследований во ФГУП ВНИИФТРИ.

Целью настоящей работы являлась оценка сорбционной способности иодселективных материалов на примере серебросодержащего силикагеля «Физхимин» с использованием новой исследовательской установки в условиях, адаптированных к условиям работы пассивных систем фильтрации АЭС.

Методика исследования

Сорбент «Физхимин» представляет собой гранулы с размерами частиц от 0.5 до 6 мм, полученные на основе крупнопористого силикагеля КСКГ (ГОСТ 3956-76), импрегнированного серебром в виде смеси азотнокислой соли и металла. На начальном этапе работы был проведен ситовой анализ пробы сорбента. Навеска исходной пробы загружалась на верхнее сито принятого для отсева набора сит (С 20/50 ГОСТ Р 51568-99). Проба материала подвергалась севу в течение 6-8 минут. По окончании отсева каждое сито последовательно (начиная с верхнего) отделялось от набора. Производилось взвешивание каждого класса на технических весах ACCULAB ALK-210d4 (класс точности I) и считался выход в процентах.

Определение содержания серебра в сорбенте проводилось титрованием по методу Фольгарда. В качестве индикатора использовали раствор сернокислого железа (III). Для оценки общего количества серебра измельченную в ступке навеску сорбента погружали в раствор 1М азотной кислоты и в течение часа кипятили на слабом огне с перемешиванием. Для оценки содержания серебра в виде азотнокислой соли ту же операцию проводили в дистиллированной воде. Отфильтрованные растворы титровали стандартизованным раствором роданида аммония.

Изучение сорбционной способности сорбента «Физхимин» проводили на аттестованном стенде (рис. 1).

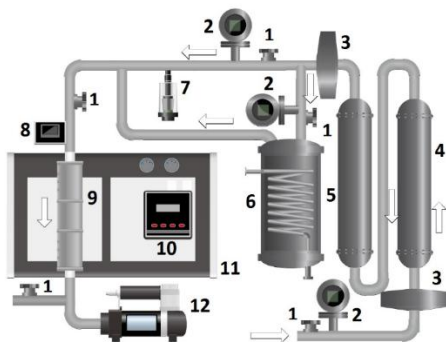


Рис. 1. Упрощенная схема исследовательской установки. 1 – вентиль; 2 – ротаметр; 3 – аэрозольный фильтр; 4 – колонна с цеолитом; 5 – колонна с активированным углем; 6 – увлажнитель барботажного типа; 7 – испаритель CH_3I_3 ; 8 – датчик давления перед входом в испытующую колонку; 9 – испытующая колонка; 10 – датчики температуры и влажности; 11 – сушильный шкаф; 12 – мембранный насос.

Стенд позволяет проводить исследования при относительной влажности газового потока от 0 до

95% при температуре 30°C, а также проводить испытания при более высоких температурах – до 350°C. Относительная влажность задается изменением соотношения сухого воздуха и влажного, прошедшего через обогреваемый увлажнитель барботажного типа (6). Влажность контролируется термогигрометром Center 310 (10). Скорость газового потока регулируется от 0.5 до 25 л/мин. Контроль скорости обеспечивается за счет электронного ротаметра MFM-50 (2). Температура сорбента в колонке и воздушной смеси задается сушильным шкафом (11) и контролируется термодатчиком Center 305 (10).

Радиоактивный метилиодид получали путем мечения иодистого метила водным раствором NaI-131 без носителя и помещали в испаритель (7). Метилиодид подается в общий газовый поток из испарителя через капилляр с регулируемым диаметром. Сорбент засыпали в каждую секцию колонки (9) внутренним диаметром 50 мм. Высота секции 10 мм, общее количество секций – 15. Для уточнения полной высоты слоя сорбент в каждой секции взвешивали и рассчитывали высоту по данным о насыпной плотности «Физхимина». До начала подачи радиоактивного реперного агента проводили термостатирование сорбента в потоке воздуха при температуре испытания в течение часа.

После окончания испытания колонку с сорбентом разбирали и проводили радиометрию на гамма спектрометре «Мультирад-гамма» (производитель НТЦ «Амплитуда») по энергетической линии 364 кэВ. Тип детектора – NaI(Tl) , размер детектора 63х63 мм. Все измерения проводили в одинаковой геометрии с погрешностью, не превышающей 3%. Расчет эффективности сорбции проводили по формуле:

$$E = \frac{A_k}{A_k + A_{\text{пр}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где A_k – суммарная активность сорбента в колонке в n секциях от входа газового потока в колонку (имп/с); $A_{\text{пр}}$ – суммарная активность сорбента после n -ой секции (имп/с).

Экспериментальная часть

На рис. 2 представлено дифференциальное распределение гранул по их размерам, полученное по результатам ситового анализа.

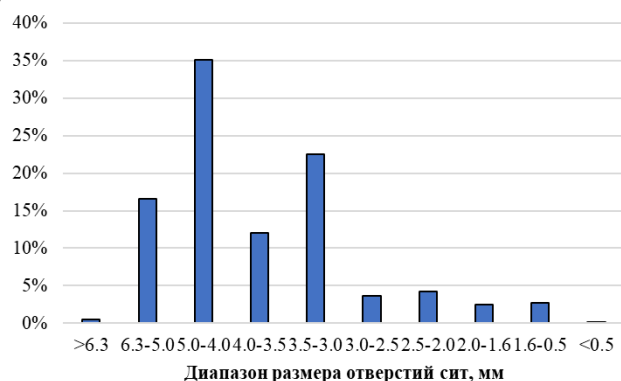


Рис. 2. Процентный выход количества гранул от размера отверстий сит

Из представленных данных видно, что в сорбенте преобладают достаточно крупные гранулы со средним размером от 3.0 до 6.3 мм. Их количество составляет порядка 88%. Это хорошо согласуется с паспортными данными на сорбент, в которых указано, что доля гранул размером 3.0-6.0 мм превышает 80%.

Результаты титрования представлены в табл. 1. Исходя из полученных данных по результатам

анализа двух параллельных проб стало ясно, что валовое (общее) содержание серебра в сорбенте (в пересчете на азотнокислое) составляет 3.8%. При этом собственно нитрата серебра в «Физхимине» – 2.9%. Таким образом, чуть менее процента (в пересчете на AgNO_3), по всей видимости, составляет восстановленная форма серебра (металлическое).

Таблица 1. Содержание серебра в пересчете на AgNO_3 в сорбенте

Масса сорбента, г	Масса раствора на титрование, г	Масса титранта, г	Стандарт по NH_4SCN , мг $\text{Ag}/\text{г}$ р-ра	Количество серебра в титруемой пробе, мг	Доля нитрата серебра в навеске, %
1.043 (в HNO_3)	12.54	2.93	4.73	13.86	3.8
	12.53	2.93		13.86	3.8
1.007 (в H_2O)	9.89	2.24		10.59	2.9
	9.92	2.27		10/73	2.9

Сорбционные испытания проведены при температуре 300°C , абсолютном влагосодержании 11.3 г/м^3 . Линейная скорость газового потока, приведенная к полному сечению внутреннего диаметра колонки, составила: 14.0, 9.6 и 6.9 см/с. Распределение относительной активности (отношение активности секции к суммарно поданной в систему) вдоль сорбционного слоя (Н) представлено на рис. 3. Расчетные значения эффективности улавливания радиоактивного метилиодида даны в таблице 2. Так как гидродинамические условия испытания отличались, и при малой скорости радиоидод проник не на всю высоту сорбента в колонке, то расчет эффективности велся лишь по первым 3-м слоям «Физхимина».

Очевидно, что при увеличении скорости газового потока эффективность сорбента снижается и составляет немногим более 94% при 14 см/с. Это косвенно подтверждается и более пологой кривой распределения активного вещества по сорбционному слою (рис. 3). Таким образом, по предварительной оценке, для обеспечения снижения концентрации иодистого метила более, чем в 100 раз (требование к эффективности не менее 99%) тремя секциями с «Физхином» (примерно 30-35 мм толщины), скорость газового потока должна быть не более 7-8 см/с.

Необходимо отметить, что вычисление значения эффективности сорбции часто сопряжено со значительными погрешностями, обусловленными невысокой точностью определения проскока вещества через слой сорбента. Особенно в случае малых значений проскока. С другой стороны, значение эффективности дает представление о работе только сорбционной колонки при заданных условиях, а не самого сорбента. Поэтому для моделирования работы промышленной системы газоочистки необходимо тщательно соблюдать идентичные гидродинамические параметры сорбции при испытаниях в лаборатории.

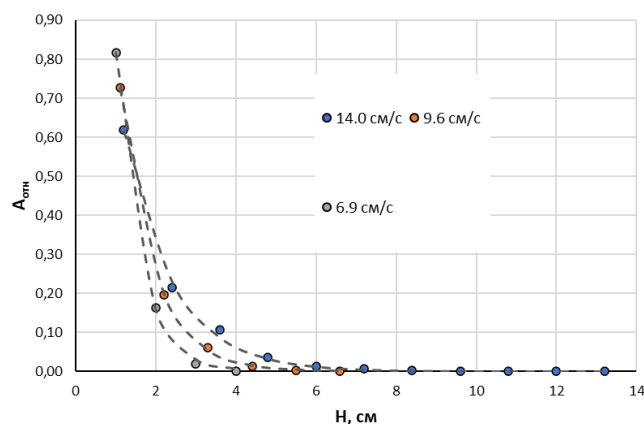


Рис. 3. Распределение активности $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ по слою сорбента

Таблица 2. Эффективность улавливания радиоиода

Линейная скорость, см/с	14.0	9.6	6.9
Е, %	94.15 ± 0.17	98.38 ± 0.05	99.95 ± 0.01

Известно, что логарифм отношения концентрации вещества в подвижной фазе к его концентрации в сорбенте прямо пропорционален времени контакта фаз [12] при допущении, что процесс адсорбции лимитируется кинетикой первого порядка и время контакта мало по сравнению с временем достижения равновесия. Тогда, принимая во внимание характер полученного распределения активности вдоль слоя сорбента и указанные допущения, можно прологарифмировать значения активности и построить график этой зависимости от высоты слоя сорбента, который напрямую связан со временем контакта, после чего найти угловой коэффициент прямолинейной зависимости. Однако такой подход не совсем оправдан, так как точность определения значения активности по мере ее убывания от секции к секции очевидно падает. Отсюда можно предположить, что логарифмы

значений активности на последних секциях колонки будут давать значительный вклад от отклонения в линейности получаемой функции, хотя их абсолютное влияние на характер распределения концентрации радиоиода невелик. В соответствии с этим, лучшей возможностью представляется описание полученных кривых (рис. 3) уравнением

Линейная скорость, см/с	14.0	9.6	6.9
$A_{отн} =$	$1.64 \cdot \exp(-11.4H)$	$2.66 \cdot \exp(-11.3H)$	$4.22 \cdot \exp(-11.3H)$

Как видно из табл. 3 значения углового коэффициента линеаризованной функции $A_{отн} = A \cdot \exp(-kH)$ во всех случаях практически совпадают. Это говорит о том, что значение k определяется только свойствами сорбента (пористость, количество импреганта) и адсорбата (размер молекул, энергия взаимодействия), но не зависит от гидродинамических условий в проведенных экспериментах. Другими словами, найденный коэффициент отражает скорость адсорбции на активных центрах сорбента и по физическому смыслу близок к индексу сорбционной способности [13], который в свою очередь дополнительно учитывает долю свободного объема в слое сорбента и так же не зависит от скорости газового потока. Таким образом, значение k позволит использовать его для более точного сравнения эффективности разных сорбентов нежели значение эффективности сорбции (E) или же даст возможность прогнозирования адсорбции в аналогичных условиях в реальных газоочистных системах [14, 15].

Заключение

Проведенное исследование позволило разработать и апробировать методику оценки сорбционной способности материалов на аттестованном стенде, позволяющем реализовывать высокотемпературные условия эксплуатации пассивных систем фильтрации АЭС. На примере серебросодержащего силикагеля «Физхимин» установлено, что его эффективность улавливания радиоактивного иодистого метила достигает 99.95% при скорости газового потока 6.9 см/с и температуре 300°C, что соответствует требованиям безопасности для газовых выбросов АЭС. Снижение эффективности до 94.15% при увеличении скорости до 14 см/с указывает на необходимость строгого контроля гидродинамических параметров в промышленных системах. Ключевым результатом работы стало подтверждение применимости коэффициента k , характеризующего скорость адсорбции, для сравнительного анализа сорбентов и прогнозирования их эффективности. Это открывает возможность использования методики для тестирования других материалов, например, таких как цеолиты AgX , в условиях высокой температуры и влажности.

Выполнено в рамках программы развития РХТУ им.
Д.И. Менделеева «Приоритет 2030»

экспоненты и нахождению угловых коэффициентов методом наименьших квадратов без линеаризации.

Путем несложных математических вычислений были получены уравнения, описывающие характер распределения активности метилиодида по слою сорбента «Физхимин» (табл. 3).

Таблица 3. Коэффициенты функций распределения активности метилиодида вдоль сорбционного слоя

Список литературы

1. Choi B. S. et al. Evaluation of decontamination factor of radioactive methyl iodide on activated carbons at high humid conditions // Nuclear Engineering and Technology. – 2021. – Vol. 53, No. 5. – P. 1519-1523. – <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.10.020>.
2. A. V. Obruchikov, E. P. Magomedbekov, A. O. Merkushkin. The composite sorption material for radioiodine trapping from air stream and the method for its preparation // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2020. – Vol. 324, No. 1. – P. 331-338. – DOI 10.1007/s10967-020-07055-2.
3. A. V. Obruchikov, A. O. Merkushkin, E. P. Magomedbekov, O. M. Anurova. Radioiodine removal from air streams with impregnated UVIS® carbon fiber // Nuclear Engineering and Technology. – 2021. – Vol. 53, No. 5. – P. 1717-1722. – DOI 10.1016/j.net.2020.10.011.
4. В. М. Беркович, И. И. Копытов, Г. С. Таранов, М. Б. Мальцев. Особенности проекта АЭС нового поколения с реактором ВВЭР-1000 повышенной безопасности // Теплоэнергетика. – 2005. – № 1. – С. 9-15.
5. Yadav A. et al. Iodine capture by Ag-loaded solid sorbents followed by Ag recycling and iodine immobilization: An end-to-end process // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62, No. 8. – P. 3635-3646. – <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.2c04357>.
6. Tyupina E. A., Pryadko A. V. Use of silver-containing sorbents in anionic species of radioactive iodine management in nuclear industry and the methods of obtaining them // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2024. – Vol. 333, No. 2. – P. 599-613. – <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09306-4>.
7. Liao L. et al. Resource recovery from iodine-containing silver-loaded silica gel: recycling of silver and immobilization of iodine // Journal of Hazardous Materials. – 2025. – P. 138306. – <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.138306>.
8. Патент № 2346346 C2 Российская Федерация, МПК G21F 9/02, B01J 20/22. Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивного иода на основе силикагеля : № 2007106920/06 : заявл. 26.02.2007 : опубл. 10.02.2009 / С. А. Кулюхин, Н. Б. Михеев, А. Н. Каменская [и др.] ; заявитель Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.
9. Санитарные правила и гигиенические нормативы СанПин 2.6.1.24-03 «Санитарные правила проектирования и эксплуатации атомных станций

(СП АС-03)» /Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28 апреля 2003 г. № 69.

10. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии НП-036-23 «Правила устройства и эксплуатации систем вентиляции, важных для безопасности, атомных станций» /Приказ Ростехнадзора от 20 ноября 2023 года №409.

11. E. P. Magomedbekov, A. V. Obruchikov A method for properties evaluation of activated charcoal sorbents in iodine capture under dynamic conditions // Nuclear Engineering and Technology. – 2019. – Vol. 51, No. 2. – P. 641-645. – DOI 10.1016/j.net.2018.10.018.

12. Ruthven D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. – John Wiley & Sons, 1984.

13. Л. Н. Растунов, Э. П. Магомедбеков, А. В. Обручиков, Л. А. Ломазова Индекс сорбционной способности - критерий контроля импрегнированных углей для АЭС // Атомная энергия. – 2010. – Т. 109, № 1. – С. 3-6.

14. Л. Н. Растунов, Э. П. Магомедбеков, А. В. Обручиков, Л. А. Ломазова Оценка толщины слоя сорбента в иодных фильтрах // Атомная энергия. – 2011. – Т. 110, № 1. – С. 55-58.

15. A. V. Obruchikov, E. P. Magomedbekov, A. O. Merkushev Removal of radioactive methyl iodide from the gas stream with a composite sorbent based on polyurethane foam // Nuclear Engineering and Technology. – 2020. – Vol. 52, No. 5. – P. 1093-1097. – DOI 10.1016/j.net.2019.10.019.

УДК 546.742: 544.47: 661.96: 66. 096.3

Павленко Е.А., Пшеницын М.Б., Боева О.А.

Катализатор на основе Ni в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена

Павленко Елизавета Алексеевна – студент; lizapavlenko336@gmail.com

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант;

Боева Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе исследованы каталитические свойства образца NiO/Al_2O_3 в реакциях орто-пара конверсии протия и $H_2 - D_2$ обмена при 77 К. Рассчитаны значения удельной каталитической активности образца. Выявлено, что реакция орто-пара конверсии протия проходит по физическому механизму, а реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода – по химическому механизму.

Ключевые слова: оксид никеля, орто-пара конверсия, магнитный механизм.

Study of catalytic properties of iron oxide in the ortho-para conversion reaction of protium

Pavlenko E.A., Pshenitsyn M.B., Boeva O.A.

The catalytic properties of the NiO/Al_2O_3 sample in reactions were studied. Experimental data on adsorption studies, ortho-para conversion of protium and H_2-D_2 exchange at 77 K liquid nitrogen temperature were obtained. The values of the specific catalytic activity of the sample were calculated. It was revealed that the reaction of ortho-para conversion of protium at a temperature of 77 K proceeds by a physical (magnetic) mechanism, the reaction of homomolecular isotopic exchange of hydrogen proceeds by a chemical mechanism.

Keywords: nickel oxide, ortho-para conversion, magnetic mechanism

Введение

Удобными инструментами для выяснения многих аспектов взаимодействия катализатора с водородом являются простые модельные реакции, такие как гомомолекулярный изотопный обмен водорода и орто-пара конверсия протия.

Важной особенностью молекулярного водорода является то, что он имеет изомеры ядерного спина, обозначенные как орто- и пара-молекулы в соответствии с полным ядерным спином [1]. Посредством преобразования орто-формы водорода в пара-форму осуществляется процесс орто-пара конверсии.

В настоящей работе проведен комплексный анализ каталитических свойств образца NiO/Al_2O_3 с целью оценки его удельной каталитической активности и определения механизмов протекания реакций орто-пара конверсии протия и гомомолекулярного изотопного обмена водорода.

Объект исследований

Объектом исследований является катализатор состава NiO/Al_2O_3 .

Таблица.1. Характеристики разработанного катализатора

Характеристики	ИК-5-4М
Фазовый состав	8%Ni / $\gamma-Al_2O_3$
Удельная поверхность, m^2/g	150-200
Общий объем пор	0,4-0,6
Температура активации, °C	250-300
Объемная константа скорости реакции, $mol/sec \cdot cm^3$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

1) Адсорбционные исследования проведены в несколько стадий: до проведения каталитических исследований, во время их проведения и после.

Площадь активной поверхности рассчитана по формуле (1):

$$S_{Me} = 2 \cdot n_m \cdot N_A \cdot \sigma_{Me}, \quad (1)$$

n_m – количество хемосорбированного водорода, соответствующее плато на изотерме адсорбции,

N_A – число Авогадро,

σ_{Ni} – поверхность, приходящаяся на один поверхностный атом Ni, cm^2 [$\sigma_{Ni} = 4,83 \cdot 10^{-16} cm^2$].

Расчет удельной каталитической активности произведен по формуле (2):

$$K_{уд} = \frac{K_0 \cdot N_T}{S_{Ni}}, \quad (2)$$

K_0 – константа скорости, s^{-1} ;

S_{Ni} – активная поверхность катализатора, cm^2 ;

N_T – число молекул в реакционном объеме при T реакции; $N_{77K} = 4,787 \times 10^{18}$ молекул.

Результаты адсорбционных исследований представлены на рисунках 1 и 2.

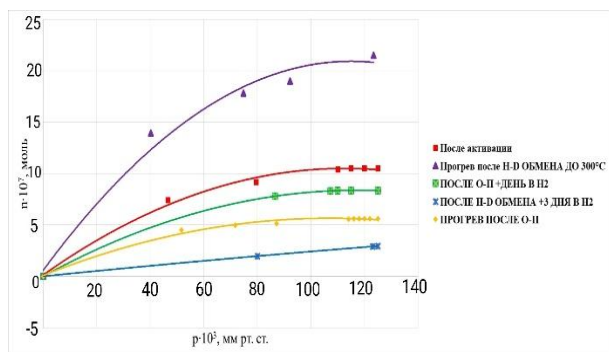


Рис. 1. Изотермы адсорбции водорода на образце $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 77 К в разные дни исследований.

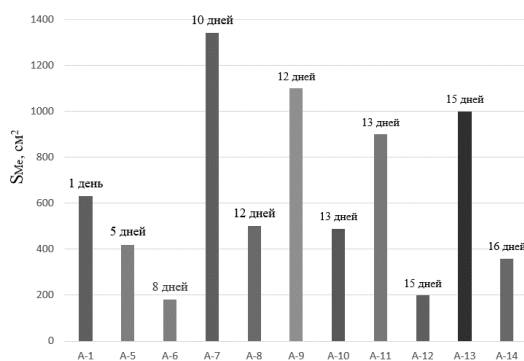


Рис. 2. Изменение значений активной поверхности никеля, измеренной по адсорбции водорода на образце $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 77 К.

В результате адсорбционных исследований выявлено уменьшение активной поверхности образца

Таблица 2. - Результаты каталитических исследований реакции $\text{H}_2\text{-D}_2$ обмена

Т, К	$S_{\text{Me}}, \text{см}^2$	$K_0 \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}$	$K_0 \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}, \text{ср.}$	$K_{\text{уд}} \cdot 10^{13}, \text{молекул} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$	$K_{\text{уд ср}} \cdot 10^{13}, \text{молекул} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$	$\text{Lg}K_{\text{уд}}$	$\text{Lg}K_{\text{уд ср}}$
77	200	0,094	0,072	2,30	$2,29 \pm 0,68$	13,36	$13,3 \pm 0,13$
		0,038		2,17		13,34	
		0,042		1,84		13,27	
		0,115		2,88		13,46	
		0,270		2,13		13,33	
	1340	0,270	0,27	2,13	2,13	13,33	13,33
		0,270		2,13		13,33	

Среднее значение удельной каталитической активности в реакции $\text{H}_2\text{-D}_2$ обмена при 77 К составило $K_{\text{уд}} = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ молекул}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$.

Реакция орто-пара конверсии протия проводилась при температуре жидкого азота (77 К) и давлении 0,5 Торр. Результаты каталитических исследований приведены в Таблице 2 и на рис. 3.

В результате проведенных каталитических исследований определена средняя удельная каталитическая активность образца в реакции орто-пара конверсии протия при 77 К: $K_{\text{уд}} = 4,1 \cdot 10^{-14} \text{ молекул}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$.

В результате сравнительного анализа данных, выявлено, что каталитическая активность образца в реакции орто-пара конверсии в 20 раз превышает активность в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода, что может говорить о разном

$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после проведения на нем реакций орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена (рис. 2). Для восстановления поверхности образца проводился прогрев в водороде при $250 \div 300^\circ \text{C}$.

На изменение активной поверхности могли влиять следующие процессы, такие как: восстановление NiO до Ni (увеличение S), агрегирование наночастиц на поверхности (уменьшение S). Регенерация образца осуществлялась периодически (рис. 2) посредством прогрева образца в водороде при температуре 300°C в течение 1-1,5 часа с последующей откачкой водорода диффузионным насосом при температуре 300°C .

Уменьшение активной поверхности катализатора также может быть обусловлено частичным восстановлением оксида никеля при долговременном пребывании образца в атмосфере водорода, приводящее к образованию молекул воды, которые адсорбируются на активных центрах никеля. Известно, что носитель в виде оксидов в ряде каталитических систем при повышении температуры может частично закрывать активные центры металлов [2].

2) Реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода ($\text{H}_2\text{-D}_2$ обмен) проведена на образце $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях 77 К и при давлении 0,5 Торр. Результаты представлены в Таблице 2 и на рис. 3.

механизме прохождения реакции. Это наглядно представлено на рис. 3.

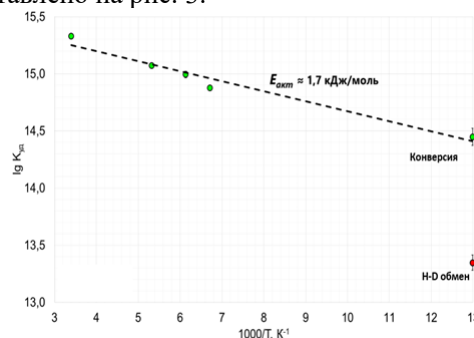


Рис. 3. Значения $K_{\text{уд}}$ образца в реакции орто-пара конверсии протия и изотопного гомомолекулярного обмена в молекулярном водороде при различных температурах в аррениусовских координатах (усредненные точки)

Таблица 2. - Рассчитанные по экспериментальным данным значения удельной каталитической активности в отношении реакции конверсии противя на образце $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

T, K	$S_{\text{Me}}, \text{cm}^2$	$K_0 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$	$K_{\text{уд}} \cdot 10^{-14},$ молекул $\cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$K_{\text{уд ср}} \cdot 10^{-14}$ молекул $\cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\text{Lg}K_{\text{уд}}$	$\text{Lg}K_{\text{уд, ср}}$
77	580	1,10	2,25	$2,08 \pm 0,07$	14,35	$14,3 \pm 0,04$
		1,10	2,25		14,35	
		0,86	1,76		14,25	
	350	1,85	5,98	$5,21 \pm 1,40$	14,78	$14,7 \pm 0,12$
		1,80	5,82		14,76	
		1,53	4,95		14,69	
		1,26	4,08		14,61	
	500	1,75	3,87	$4,94 \pm 1,46$	14,59	$14,6 \pm 0,13$
		2,04	4,52		14,65	
		2,68	5,93		14,77	
		2,45	5,42		14,73	
	1100	4,50	4,52	$3,87 \pm 0,63$	14,65	$14,5 \pm 0,07$
		3,40	3,41		14,53	
		4,50	4,52		14,65	
		3,05	3,06		14,49	
		4,10	4,12		14,61	
		3,60	3,61		14,56	

Реакция $\text{H}_2\text{-D}_2$ обмена протекает по химическому механизму, а орто-пара конверсия - по магнитному механизму. Важно отметить, что механизм конверсии противя не меняется с повышением температуры и имеет постоянное значение энергии активации, измеренной в широкой области от 77 К до 300 К, составляющее 1,7 кДж/моль.

Заключение

Полученное высокое значение $K_{\text{уд}}$ образца $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции орто-пара конверсии противя дает возможность использования данного катализатора в процессе ожижения водорода. Однако имеется существенный недостаток – необходимость периодической регенерации в водороде вследствие уменьшения активной поверхности катализатора.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

The work is performed in the framework of the development program "Priority-2030" of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.

Список литературы

1. K. Fukutani, T. Sugimoto, Physisorption and ortho–para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces, Progress in Surface Science, Volume 88, Issue 4, 2013, Pages 279-348, ISSN 0079-6816.
2. Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н., Кабачков Е.Н., Куркин Е.Н. Низкотемпературное окисление монооксида углерода. Синтез и свойства катализатора окисления СО на основе диоксида титана, наноалмаза и палладия. ФГБУН Институт проблем химической физики РАН. 2018 г. С. 201-205.

УДК 621.039.7

Перова В.С., Родионова А.А., Хабарова М.Р., Покальчук В.С., Винокуров С.Е.

Изучение стабильности коллоидных систем, образованных из алюмофосфатных матриц, в зависимости от ионной силы растворов

Перова Вера Сергеевна – студент; perova.perovsk2018@yandex.ru.

Покальчук Вероника Сергеевна – ассистент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

Родионова Анастасия Андреевна – к.х.н., научный сотрудник;

Винокуров Сергей Евгеньевич – д.х.н., заместитель директора по научной работе;

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

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

Хабарова Мария Романовна – учебный мастер;

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,

Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия.

В статье представлены результаты исследования поведения коллоидов, образованных при выщелачивании алюмофосфатных стекломатриц, в зависимости от ионной силы растворов. Методом динамического рассеивания света определены значения ξ -потенциалов для оценки стабильности коллоидных систем.

Ключевые слова: коллоиды, алюмофосфатное и алюможелезофосфатное стекло, выщелачивание, ионная сила, стабильность

Study of the stability of colloidal systems formed from aluminophosphate matrices depending on the ionic strength of solutionsPerova V.S.¹, Rodionova A.A.², Khabarova M.R.³, Pokalchuk V.S.¹, Vinokurov S.E.².¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

The behavior of colloids formed during leaching of aluminophosphate matrices, depending on the ionic strength of solutions was investigated in the article. The values of ξ -potentials for assessing the stability of colloidal systems are determined by the method of dynamic light scattering.

Keywords: colloids, aluminophosphate matrices, leaching, ionic strength, stability.

Введение

Развитие атомной энергетики требует решения проблем безопасного обращения с радиоактивными отходами (РАО), особенно высокоактивными (ВАО), содержащими долгоживущие радионуклиды. Мировым сообществом признано, что до момента реализации технологий трансмутации долгоживущих радионуклидов наиболее эффективным методом изоляции ВАО является их захоронение в глубокие геологические формации. В данный момент в России реализуется проект создания пункта окончательной изоляции ВАО на участке «Енисейский» Нижнеканского массива [1].

Безопасность хранилища обеспечивается многобарьерной системой защиты, включающей как природные, так и инженерные барьеры безопасности (ИББ). Одним из таких барьеров является консервирующая алюмофосфатная стекломатрица, которая нашла промышленное применение для иммобилизации ВАО [2]. В случае разгерметизации ИББ существует риск попадания радионуклидов во вмещающие породы и их дальнейший перенос в окружающую среду. Наиболее опасными формами радионуклидов являются радиоколлоиды, которые могут образовываться при контакте подземных вод с ИББ, в том числе с алюмофосфатными стекломатрицами, и обладать высокой подвижностью [3]. Изучение стабильности коллоидных систем в зависимости от условий, влияющих на их

образование и устойчивость, важно для точного прогнозирования миграции радионуклидов в коллоидной форме и оценки безопасности хранилища ВАО.

Целью работы являлось установление составов коллоидных фракций, образующихся при выщелачивании натрийалюмофосфатных и натрийалюможелезофосфатных матриц, и изучение их стабильности в зависимости от ионной силы растворов.

Экспериментальная часть

В исследовании использовали образцы натрийалюмофосфатных (далее – NAP) и натрийалюможелезофосфатных (далее – NAFP) стекломатриц с составом, приведенным в Таблице 1.

Для получения коллоидных растворов и изучения их стабильности было проведено статическое выщелачивание стекол NAP и NAFP в растворе деионизованной воды в интервале 2-60 дней при 70°C. Предварительно образцы стекла были измельчены до размера частиц <0,1 мм. Соотношение твердой фазы к жидкой составило 0,1 г/мл. Стабильность коллоидов в зависимости от ионной силы растворов исследовали методом динамического светорассеяния (Malver ZETASIZER nano-ZS, Malvern). Ионную силу растворов определяли при использовании кондуктометра эконикс Эксперт-002. Состав коллоидных фракций, образованных из стекломатриц, определяли методами атомно-

эмиссионной (iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (X-series 2, Thermo Scientific). Для

исследования коллоидной фракции растворы предварительно центрифугировали при 25000 об/мин в течение 60 мин.

Таблица 1. Расчётный химический состав стекол

		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
NAP	мол.% (масс.%)	40,1 (24,4)	20,0 (20,0)	- (-)	39,9 (55,7)
NAFP	мол.% (масс.%)	41,6 (24,4)	10,4 (10,0)	6,6 (10,0)	41,4 (55,7)

Результаты и обсуждения

Составы коллоидных фракций систем после выщелачивания стекломатриц NAP и NAFP, в том

числе после центрифугирования полученных суспензий, приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Результаты количественного анализа (мг/л) выщелатов после контакта растворов в течение двух месяцев в деионизованной воде со стекломатрицами NAP и NAFP

Элемент	Na	Al	Fe	P
Выщелат NAP стекла	2708,6	0,9	-	3119,0
Выщелат NAP стекла после центрифугирования	2621,9	0,7	-	3001,5
Выщелат NAFP стекла	134,0	11,5	13,2	98,8
Выщелат NAFP стекла после центрифугирования	133,1	7,3	6,8	96,4

На основании полученных результатов (Табл. 2) показано, что после центрифугирования в выщелатах после контакта со стекломатрицами NAP наблюдается небольшое снижение количества элементов, что указывает на незначительное коллоидообразование, связанное с высокой ионной силой раствора. В случае выщелата после контакта с NAFP количество алюминия и железа снижается в 1,5-2 раза, что указывает на возможное нахождение данных элементов в коллоидной форме.

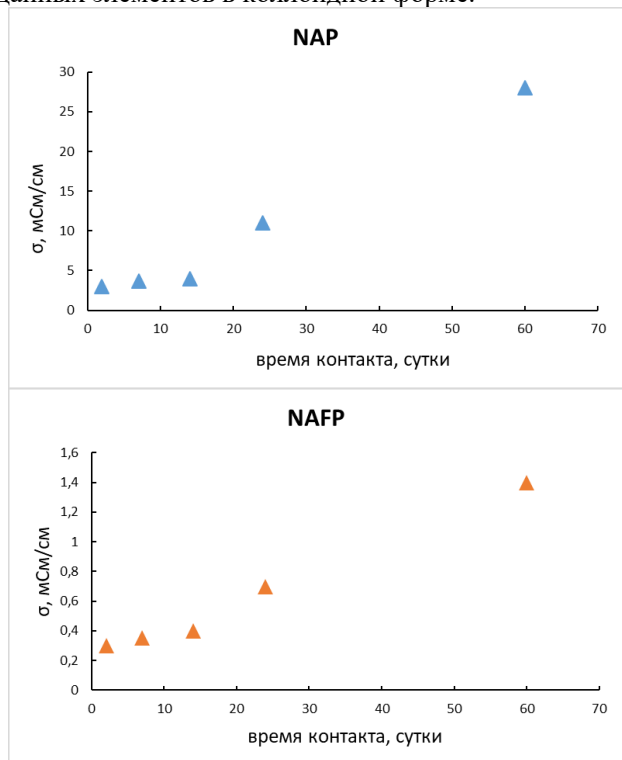


Рисунок 1. Зависимость ионной силы растворов от времени контакта стекломатриц NAP и NAFP с раствором деионизованной воды

В ходе статического выщелачивания стекол NAP и NAFP в деионизованной воде оценено изменение ионной силы растворов и стабильности коллоидов со временем с интервалами 2, 7, 14, 24 и 60 суток. Зависимость ионной силы выщелатов от времени контакта матриц с раствором приведена на Рисунке 1.

В обеих исследованных системах наблюдается рост ионной силы растворов со временем контакта раствора деионизованной воды со стеклом. Ионная сила в растворе с NAP значительно больше, чем в системе с NAFP, что обусловлено стабилизирующей ролью железа в структуре стекла. Ионы железа образуют прочные координационные связи с фосфатными группами, замедляя выщелачивание натрия и алюминия, что также подтверждается полученными данными из Таблицы 1. Гидролитическая и коррозионная устойчивость NAFP стекла ранее была отмечена в работах [4,5].

Для определения стабильности коллоидных частиц стекломатриц был определен ξ -потенциал, который является практически единственным доступным способом для оценки электрокинетических характеристик коллоидных частиц; полученные данные приведены на Рисунке 2. Электростатическое отталкивание частиц является одним из ключевых факторов понимания стабилизации коллоидов.

В коллоидной системе в случае стекла NAP наблюдается уменьшение по модулю значения ξ -потенциала с ростом ионной силы, что объясняется по теории ДЛФО сжатием двойного электрического слоя, вызванного выходом натрия, алюминия и фосфора в раствор (Рисунок 2а). В системе NAFP данной зависимости не наблюдается, так как интервал ионной силы находится в значительно меньшем диапазоне (Рисунок 2б).

Оценка количества коллоидов в системах NAP и NAFP была проведена с помощью спектрального контрастного коэффициента – $k_{\text{срс}}$. В результате отмечено, что с ростом ионной силы наблюдается уменьшение количества коллоидных частиц в выщелатах, что связано с агрегацией и последующим осаждением более крупных частиц (Рисунок 2в, 2г). Однако, выраженность эффекта в сравниваемых системах различна, в системе NAP происходит практически полная коагуляция частиц ($k_{\text{срс}}$ 500) с ростом ионной силы, тогда как в системе NAFP значение $k_{\text{срс}}$ снижается до 9000.

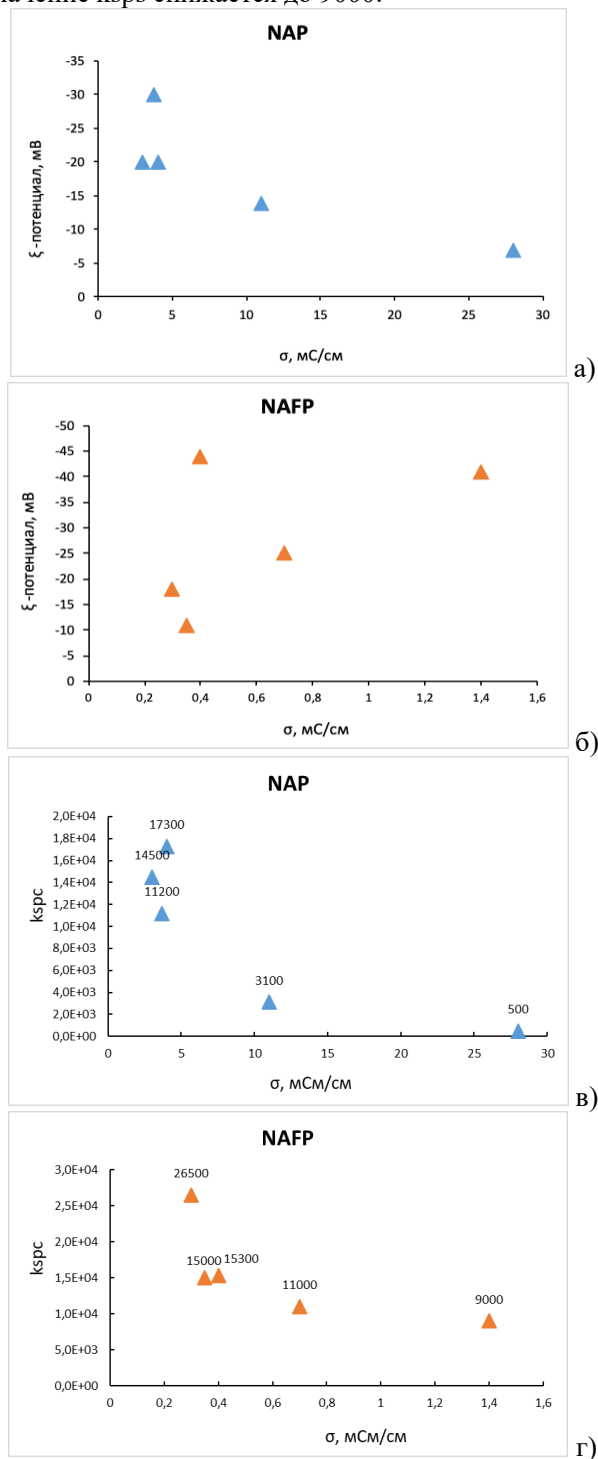


Рисунок 2. Зависимости ζ -потенциала (а,б) и спектрального контрастного коэффициента $k_{\text{срс}}$ (в,г) коллоидных систем NAP и NAFP от ионной силы растворов

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что коллоидные частицы, выщелоченные из стекломатриц NAFP, обладают большей устойчивостью из-за меньшей ионной силы в растворе по сравнению с NAP стеклом.

Закключение

Установлены составы коллоидных фракций, выщелоченных из алюмофосфатных матриц NAP и NAFP. Выявлены зависимости стабильности коллоидов в выщелатах алюмофосфатных матриц от ионной силы растворов. На примере выщелатов из стекломатрицы NAP показано, что увеличение ионной силы приводит к уменьшению стабильности коллоидной системы. В случае выщелатов из NAFP матрицы четкой зависимости не выявлено, так как рост ионной силы со временем контакта раствора был незначительный, что связано со стабилизирующей ролью железа в структуре стекла, которая препятствует выходу основных компонентов матрицы в раствор и увеличению ионной силы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 25-27-00380 (<https://ias.rscf.ru/user/doc/a.w.p.2025.102.legacy/13764312>).

Список литературы

1. Abramov A.A. et al. Underground research laboratory in the Nizhnekanskiy massif: evolutionary design study // Radioact. Waste. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 9–21.
2. IAEA. Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste Specific Safety Guide. – IAEA, 2011. – P. 124.
3. Малахова А.Н. Прогнозирование поступления техногенных радионуклидов... // Вестник РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2020. - № 3. - С.45-52.
4. Стефановский С. В., Стефановская О. И., Винокуров С. Е. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 4. С. 295–301.
5. Стефановский С. В., Ремизов М. Б., Беланова Е. А. и др. // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41, N 5. С.661–674.

УДК 544.032

Пинаевский А.Д., Ишутин А.В., Тимаков А.В., Малкин А.И., Чижевская С.В.

Синтез композиционного порошка «Ti-2B» методом механического легирования в атритореПинаевский Андрей Дмитриевич – студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; *pinaevskiy02@mail.ru*;

Ишутин Александр Вадимович – аспирант 1 курса;

Тимаков Алексей Валерьевич – к.т.н., научный сотрудник;

Малкин Александр Игоревич – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией физико-химической механики и механохимии;

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

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, ул. Миусская площадь, д.9;²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия, 119071, Ленинский проспект, 31 корп. 4*Установлена возможность получения композиционных порошков «Ti-2B» методом механического легирования в атриторе. Изучено влияние режимов механообработки смеси порошков титана и бора на фазовый состав и структурно-морфологические характеристики полученных порошков.**Ключевые слова: энергонасыщенные материалы, композиционные порошки, титан, бор, механическое легирование***Synthesis of Ti-2B composite powder by mechanical alloying in attritor**Pinaevskiy A.D.¹, Ishutin A.V.², Timakov A.V.², Malkin A.I.², Chizhevskaya S.V.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia²The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

In this work the possibility of synthesis of composite powders «Ti-2B» by mechanical alloying in an attritor is shown. The effect of the milling time and the ball-to-powder weight ratio on the structural and morphological properties of the powder compositions has been studied.

Keywords: energy-rich materials, composite powders, titanium, boron, mechanical alloying

Введение

Энергонасыщенными материалами называют вещества, которые в результате реакции в окислительных средах способны выделять значительное количество тепловой энергии. Борсодержащие композиционные порошки на основе титана за счет высокой теплоты сгорания представляют значительный интерес для различных областей науки и техники. В частности, их используют в энергетических конденсированных системах и СВС-методах получения конструкционных и функциональных материалов [1].

Простым и технологичным методом получения таких композиционных материалов является механическое легирование титана элементарным бором в энергонапряженных шаровых мельницах. В ходе механообработки происходит интенсивное внедрение твердых субмикронных частиц бора в крупные и пластичные частицы титана. При этом параллельно протекают два конкурирующих процесса – «холодная сварка» и фрагментация частиц титана. В результате многократного чередования этих процессов происходит формирование композиционного порошка с развитой межфазной поверхностью между компонентами [2].

Производительность планетарных мельниц ограничена объемом их барабанов. Масштабировать процесс механообработки и производить значительно большее количество композиционного порошка «Ti–

2B» можно путем замены мельниц-активаторов на аппараты принципиально иного класса – атриторы.

Продукт синтеза должен соответствовать определенным требованиям: в нем должны отсутствовать заметные количества нежелательных продуктов химических превращений, содержание свободного бора должно быть минимальным, порошок должен иметь рациональный гранулометрический состав и морфологию частиц [3].

Целью настоящей работы являлось установление возможности синтеза композиционного порошка «Ti–2B» с необходимыми структурно-морфологическими характеристиками методом механического легирования в атриторе АТРЗ-И.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали порошки титана ПТС-1 и ПТМ-1 и аморфного бора Б-99В. Скорость вращения импеллера атритора АТРЗ-И – 650 об/мин. Механообработку проводили в химически чистом гексане. Варьируемыми параметрами процесса механообработки являлись: длительность процесса, $t_{\text{мо}}$ – 30-180 минут (шаг 30 мин), отношение массы обрабатываемого материала к массе мелющих тел (шары $d = 5$ мм из стали ШХ15), $m_{\text{м}}:m_{\text{ш}}$ – 1:15; 1:20; 1:25.

Фазовый состав образцов изучали с помощью дифрактометра Empyrean (Panalytical). Идентификацию фаз проводили с использованием программного комплекса High Score Plus.

Гранулометрический состав порошков устанавливали методом лазерной дифрактометрии с использованием гранулометра Wintrac 3000.

Структурно-морфологические исследования образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6460A (JEOL) с приставкой энергодисперсионного микроанализа EDAX.

На рисунке 1 представлены результаты РФА порошков, полученных при $\tau_{\text{МО}}$ 120 и 180 минут и шаровой нагрузке $m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:15$ и $m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:25$.

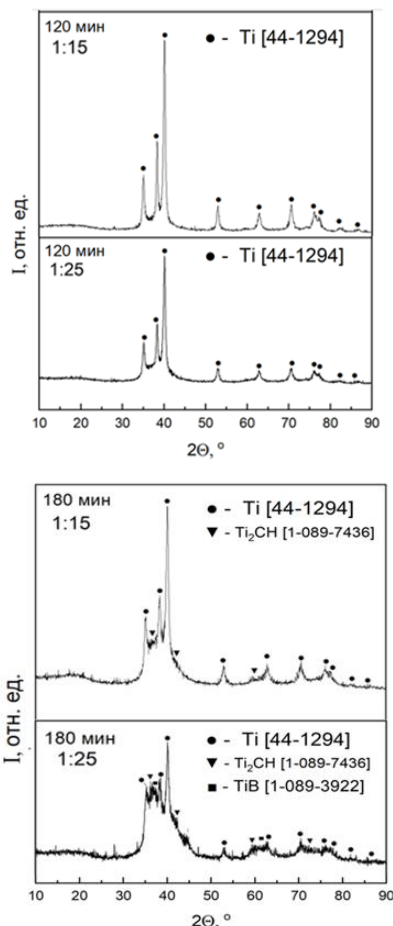


Рис. 1. Дифрактограммы порошков при разной длительности механообработки ($\tau_{\text{МО}} = 120$ мин; 180 мин) и шаровой нагрузке ($m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:15$; 1:25)

Можно видеть, что при меньшей шаровой нагрузке наиболее интенсивные рефлексы соответствуют титану (частицы бора находятся в рентгеноаморфном состоянии). Увеличение продолжительности обработки способствует образованию фазы карбогидридов, что обусловлено взаимодействием частиц титана с продуктами механолиза гексана. При этом растет интенсивность фазы α -Fe вследствие намала материала барабанов.

С увеличением шаровой нагрузки, помимо увеличения количества фазы карбогидридов, наблюдается формирование «паразитной» фазы бориды титана (продукт механохимического синтеза).

На рисунке 2 представлен график зависимости среднего размер агрегатов композиционных порошков от длительности механообработки.

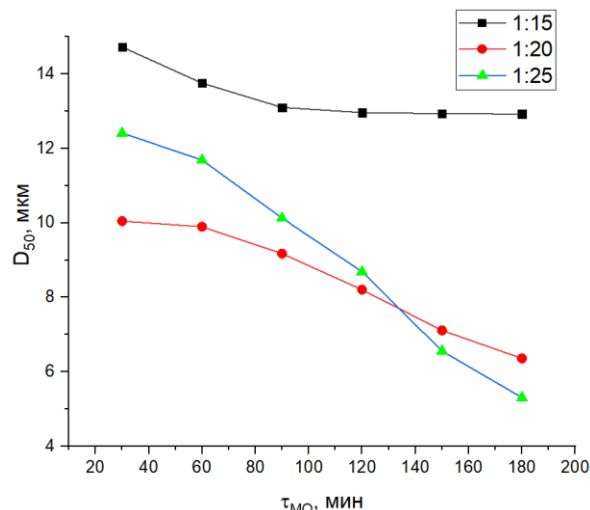
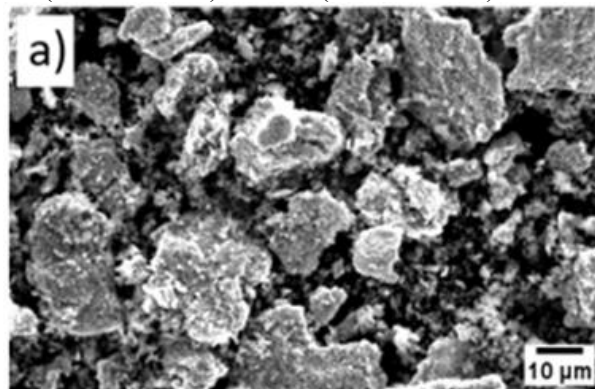


Рис. 2. Влияние длительности механообработки на средний размер агрегатов композиционного порошка при различной шаровой нагрузке

При шаровой нагрузке $m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:15$ наблюдается монотонное уменьшение среднего размера агрегатов с 15 мкм ($\tau_{\text{МО}} = 30$ мин) до 13 мкм ($\tau_{\text{МО}} = 120$ мин), после чего он практически не изменяется вследствие достижения равновесия между конкурирующими процессами – фрагментацией и холодной сваркой частиц титана. С увеличением шаровой нагрузки средний размер агрегатов практически линейно уменьшается во всем изученном интервале $\tau_{\text{МО}}$: с 10 мкм до 6,5 мкм ($m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:20$) и с 12,5 мкм до 5 мкм ($m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:25$) вследствие превалирования процесса фрагментации частиц титана.

На рисунке 3 представлены микрофотографии композиционных порошков, полученных при разной длительности ($\tau_{\text{МО}} = 60$ и 180 мин) и различной шаровой нагрузке ($m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:15$; 1:20; 1:25). Порошки представляют собой агрегаты неправильной (преимущественно угольчатой) формы с развитым микрорельефом. При меньшей длительности механообработки в образцах порошков заметны крупные частицы титана пластинчатой формы, содержание которых уменьшается с увеличением продолжительности процесса и величины шаровой нагрузки.

По данным энергодисперсионного микроанализа увеличение шаровой нагрузки способствует уменьшению содержания свободного бора в 3 раза: с 30% ($m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:15$) до 10% ($m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:25$).



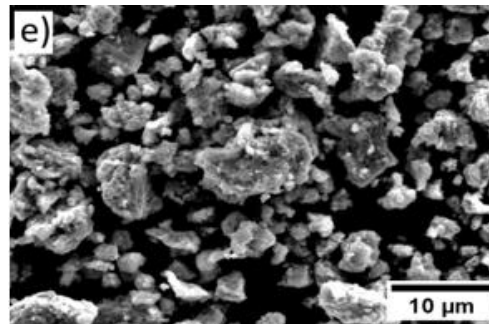
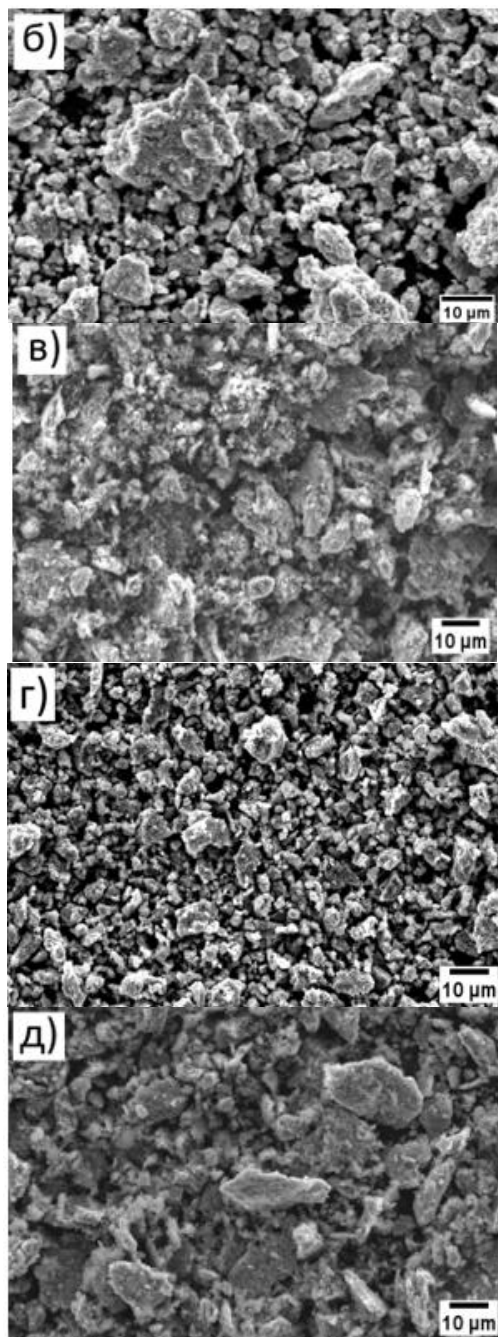


Рис. 3. Микрофотографии порошков «Ti-2B», полученных при разных режимах механообработки: $m_m:m_{ш}$: 1:15 (а, б), 1:20 (в, г), 1:25 (д, е); $\tau_{мо}$: 60 мин (а, в, д), 180 мин (б, г, е)

Заключение

Установлена возможность синтеза в атриторе АТРЗ-И композиционного порошка «Ti-2B». Оптимальные параметры механообработки: $\tau_{мо} = 120$ минут, $m_m:m_{ш} = 1:20$. Изучены структурно-морфологические характеристики образцов при разных режимах механообработки.

Список литературы

1. Мельников В.Э. Современная пиротехника. М.: Наука. 2014. 480 с.
2. Малкин А.И., Ключев В.А., Попов Д.А., Рязанцева А.А., Савенко В.И. Физико-химическая механика синтеза борсодержащих композиционных порошков // Ж. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 364–370.
3. Hastings D.L., Schoenitz M., Dreizin E.L. High density reactive composite powders // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 735. P. 1863–1870.

УДК 66.061.351:661.472:661.474

Пришлякова К.С., Франкив С.О., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

Экстракция йодид- и йодат-ионов из карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония

Пришлякова Ксения Сергеевна – студент 5-го курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Франкив Сергей Олегович – ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; Бояринцев Александр Валентинович – к.х.н, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

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

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлены результаты по анионообменной экстракции йодид- и йодат-ионов из водных растворов карбоната натрия экстрагентом из класса четвертичных аммониевых оснований – карбонатом метилтриоктиламмония. Установлены составы экстрагируемых соединений. Показана возможность количественного извлечения йодид- и йодат-ионов в органическую фазу из карбонатных растворов. Определено влияние концентрации карбонат-ионов на распределение йодид- и йодат-ионов в органическую фазу.

Ключевые слова: йодид-ион, йодат-ион, карбонат натрия, жидкостная экстракция, карбонат метилтриоктиламмония.

Prishliakova K.S., Frankiv S.O., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

Extraction of iodide and iodate ions from carbonate solutions with methylthioctylammonium carbonate

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

The article discusses the results of anion exchange extraction of iodide and iodate ions from aqueous solutions of sodium carbonate by an extractant from the class of quaternary ammonium bases, methyltriocetylammmonium carbonate. The compositions of the extracted compounds have been established. The possibility of quantitative extraction of iodide and iodate ions into the organic phase from carbonate solutions is shown. The effect of the concentration of carbonate ions on the distribution of iodide and iodate ions in the organic phase has been determined.

Key words: iodide ion, iodate ion, sodium carbonate, liquid- liquid extraction, methyltriocetylammmonium carbonate

Введение

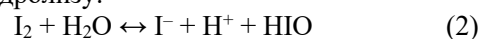
Во время радиохимической переработки облученных ядерных материалов образуются жидкие, газообразные и твердые радиоактивные отходы. Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) на основе диоксида урана UO_2 и смешанного уран-плутониевого топлива (UO_2 , PuO_2) содержит большое количество радиоактивных материалов, в том числе изотопы йода такие как ^{129}I , ^{131}I , ^{133}I , ^{135}I . Период полураспада радиоактивного изотопа ^{129}I , составляет 15,7 миллионов лет. Обращение с долгоживущим изотопом йода имеет свои специфические особенности, которые должны предусматривать несколько барьеров защиты от миграции йода в окружающую среду, например, за счёт биологического деструкции или по другим механизмам. Поэтому для захоронения йода в геологических хранилищах требуется прочная матрица. При высоких температурах йод летуч, что усложняет его задержание в стеклоподобных матрицах [1]. Для обеспечения безопасного захоронения РАО, необходимо извлечение радионуклидов, в частности ^{129}I .

В соответствии с технологической схемой КАРБЭКС процесса, основанная масса газообразных и легколетучих продуктов деления (^3H , ^{14}C), в том числе йод удаляется на стадии волоксации перед водно-химической переработкой [2]. В традиционном варианте организации стадии волоксации ОЯТ, при

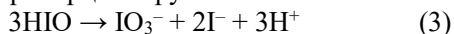
нагревании в токе воздуха и кислородно-воздушной смеси, пары йода уносятся из реакционного объема и конденсируются на охлаждаемой поверхности оборудования. При этом до 99,5% ^{129}I переходит в газообразную фазу в виде молекулярного йода или йодорганических соединений [3]. Организация волоксации в присутствии солей щелочных металлов, при спекании ОЯТ с карбонатом щелочного металла в потоке воздуха, обогащенного водяным паром и углекислым газом, летучие соединения йода остаются в рабочей камере в виде твердых соединений, образующихся при взаимодействии их с карбонатом [4, 5]:



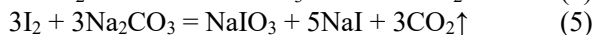
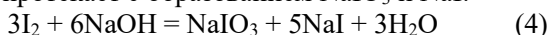
При неполном удалении йода на стадии волоксации, в том числе при переработке не волоксанного ОЯТ или организация щелочного спекания ОЯТ, йод и некоторые другие ПД совместно с ураном и плутонием частично переходят в карбонатные растворы на стадии окислительного карбонатного растворения в КАРБЭКС процессе [6]. В водных щелочных и карбонатных растворах, в окислительных условиях, конечными формами нахождения йода будут анионные формы – йодид- (I^-) и йодат-анионы (IO_3^-). Оставшийся молекулярный йод в водных растворах способен к гидролизу:



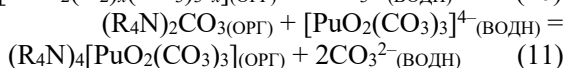
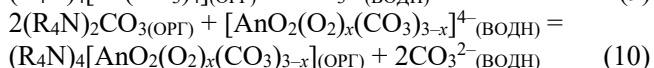
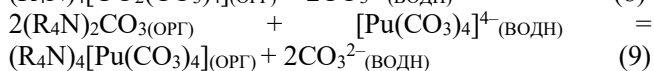
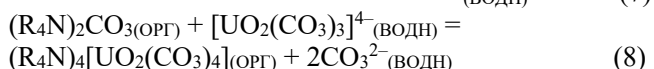
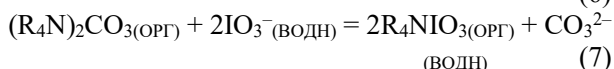
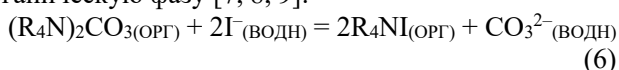
Образующаяся йодноватистая кислота (НЮ) постепенно диспропорционирует:



В нейтральной и щелочной среде образуются кислородные соединения йода: IO_3^- , IO_4^- . Прямое растворение йода в горячих растворах NaOH или Na_2CO_3 протекает с образованием NaIO_3 и NaI :



Преобладающие анионные формы йода (I^- и IO_3^-) в питающем карбонатном растворе на стадии экстракционного аффинажа урана и плутония, с использованием солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), в частности, карбоната метилтриоктиламмония (МТОА), совместно с карбонатными и смешанными пероксо-карбонатными комплексами UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} и Pu^{4+} переходят в органическую фазу [7, 8, 9]:



Авторы [10] изучая влияние природы и свойств растворителя на экстракцию йода из смешанных растворов галогенидов отметили, что степень замещения анионов меняется по ряду $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, что позволяет более эффективно извлекать I^- в соли ЧАО по сравнению с другими анионами.

В результате высокой экстракционной способности солей ЧАО к анионным формам йода, особенно йодит-иону, при их попадании в потоки ядерных материалов (ЯМ), следует ожидать их количественного перехода совместно с ЯМ в органическую фазу при экстракции из карбонатных растворов в КАРБЭКС процессе. В научной литературе отсутствует достаточное количество данных для адекватной количественной оценки распределения I^- и IO_3^- при экстракции из карбонатных растворов карбонатом МТОА. Экспериментальное определение количественных характеристик экстракции I^- и IO_3^- , влияния концентрации конкурирующих CO_3^{2-} -ионов и концентрации экстрагента, позволяют определить основные закономерности химического поведения растворимых форм йода и обосновать варианты очистки ЯМ от соединений йода при экстракционной переработке карбонатных растворов в КАРБЭКС процессе.

Целью работы явилось: определение влияния концентрации экстрагента и карбонат-ионов на экстракцию йодид- и йодат-ионов из карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония в толуоле.

Экспериментальная часть

В экстракционных тестах использовали модельные водные растворы, содержащие I^- и IO_3^- , которые готовили растворением безводных солей NaI и NaIO_3 квалификации чда. Содержание основных компонентов в карбонатных модельных растворах представлено таблице 1. В качестве экстрагента использовали 0,35М карбонат МТОА в толуоле, который получали по оригинальной методике. Для серии тестов по экстракции I^- и IO_3^- толуольными растворами карбонат МТОА использовали растворы, содержащие 15,1 г I^- /л, 10,3 г IO_3^- /л и 1,0 моль/л Na_2CO_3 .

Таблица 1. Состав модельных карбонатных растворов йодида и йодата натрия

Концентрация I^- , моль/л	Концентрация IO_3^- , моль/л	Концентрация Na_2CO_3 , моль/л
0,07	0,079138	0,1
0,07	0,067874	0,2
0,07	0,055115	0,5
0,07	0,049655	1,0
0,07	0,051782	1,5
0,06	0,056207	2,0

Концентрация карбонат-ионов в исходных и равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием, концентрацию йода - на масс-спектрометре индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС) ICP-MS XSeries. Экстракционные эксперименты проводили в делительных воронках при равных объемах (5 мл) водной и органической фаз при 20–22°C. Время контакта фаз, определенное на основании предварительных кинетических экспериментов, рис. 1, составляло 5 минут. Коэффициенты распределения I^-/IO_3^- определяли по формуле: $D(\text{I}^-/\text{IO}_3^-) = C(\text{I}^-/\text{IO}_3^-)_{\text{равн.орг}}/C(\text{I}^-/\text{IO}_3^-)_{\text{равн.водн.}}$

Обсуждение результатов

На рис. 2(а) представлена зависимость коэффициентов распределения IO_3^- в органическую фазу в зависимости от концентрации Na_2CO_3 и в зависимости от концентрации карбоната МТОА (рис. 2(б)). Из представленных графиков видно, что с увеличением концентрации Na_2CO_3 с 0,1 до 2,0 моль/л величина $D(\text{IO}_3^-)$ снижается с 1,72 до 0,27, что связано с конкурентной экстракцией CO_3^{2-} . При изменении концентрации Na_2CO_3 с 0,1 до 2 моль/л степень извлечения уменьшается с 63% до 21%. При увеличении концентрации карбоната МТОА в толуоле с 0,03 до 0,18 моль/л степень извлечения увеличивается с 1,1% до 10,7%, а значения $D(\text{IO}_3^-)$ увеличивается с 0,01 до 0,12. Полученная экспериментальная зависимость в координатах $\lg D(\text{IO}_3^-) = f[\lg C(\text{Na}_2\text{CO}_3)]$ представлена на рис. 3(а) и $\lg D(\text{IO}_3^-) = f[\lg C((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)]$, рис. 3(б).

Данные зависимости удовлетворительно описывается линейной зависимостью во всем изученном интервале концентрации Na_2CO_3 с величиной R равной 0,9983 при экстракции 0,35 моль/л карбонатом МТОА в толуоле и величиной R равной 0,9994 при экстракции из 1,0 моль/л раствора Na_2CO_3 при изменении концентрации

карбоната МТОА с 0,03 до 0,18 моль/л. Величина тангенсов углов наклона, рассчитанная по методу наименьших квадратов для двух экспериментов, составила 1, что может указывать на образование в органической фазе сольвата состава $[(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{IO}_3 \cdot [(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_2\text{CO}_3$.

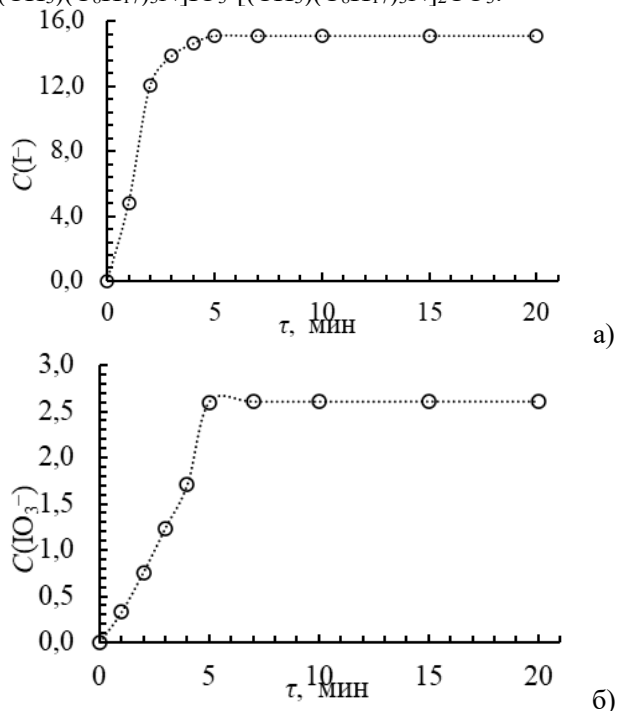


Рис. 1. Кинетические кривые экстракции I^- (а) и IO_3^- (б) из раствора 1,0 моль/л Na_2CO_3 , 50%-м карбонатом МТОА в толуоле.

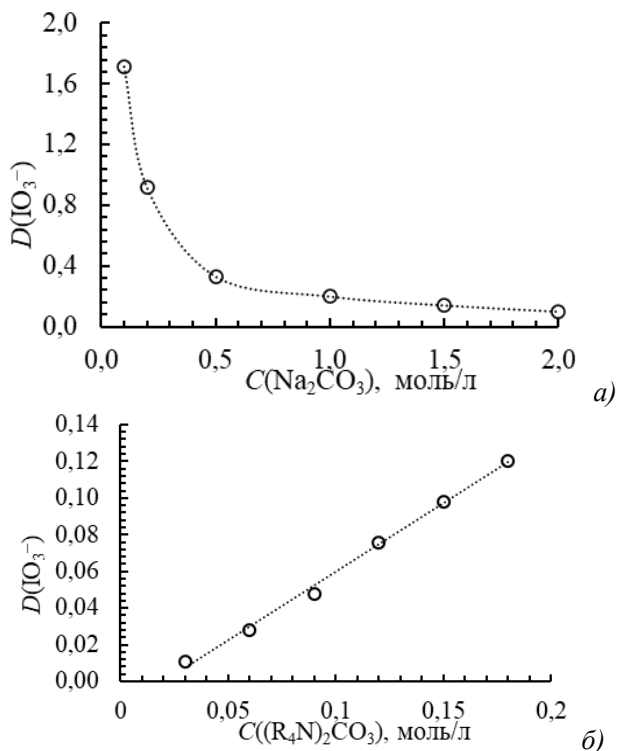


Рис. 2. Зависимости коэффициента распределения IO_3^- ($D(\text{IO}_3^-)$) от концентрации Na_2CO_3 (а) в растворе при экстракции 0,35 моль/л карбонатом МТОА и концентрации карбоната МТОА (б) в толуоле при экстракции из 1,0 моль/л раствора Na_2CO_3 .

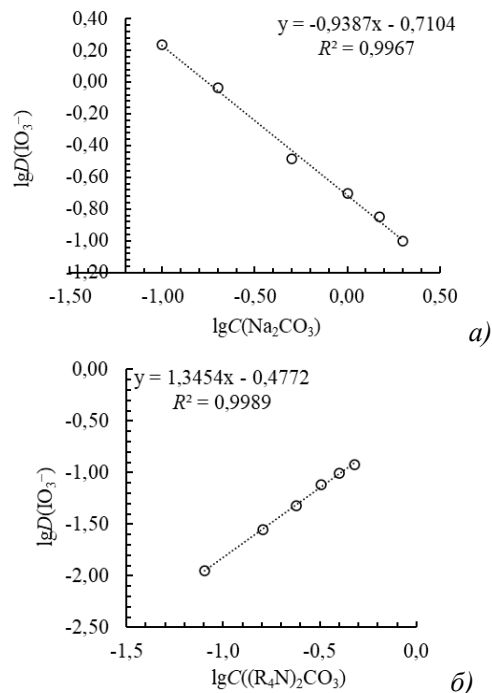


Рис. 3. Зависимость величины $\lg D(\text{IO}_3^-)$ от $f[\lg C(\text{Na}_2\text{CO}_3)]$ (а) при экстракции 0,35 моль/л раствором карбоната МТОА в толуоле и от $f[\lg C((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)]$ (б) при экстракции из 1,0 моль/л раствора Na_2CO_3 .

Также было изучено экстракционное поведение I^- при экстракции из карбонатных растворов карбонатом МТОА. На рис. 4(а) представлена зависимость $D(\text{I}^-)$ от концентрации Na_2CO_3 при экстракции 0,35 моль/л карбонатом МТОА, на рис. 4(б) представлена зависимость $D(\text{I}^-)$ от концентрации $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3$.

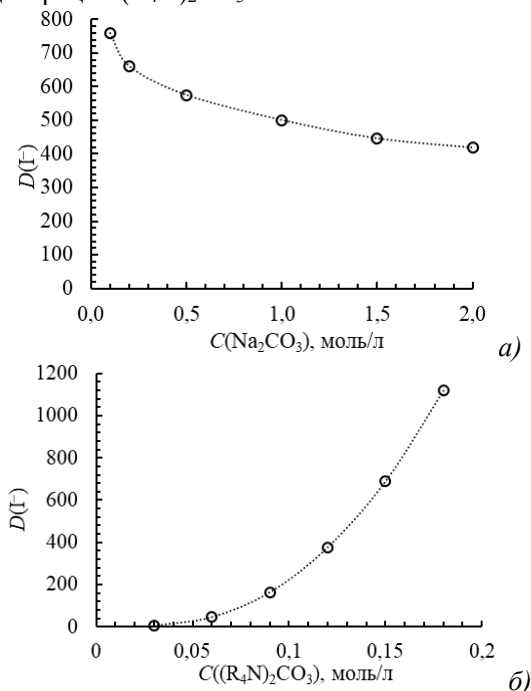


Рис. 4. Зависимости коэффициента распределения I^- ($D(\text{I}^-)$) от концентрации Na_2CO_3 (а) в растворе при экстракции 0,35 моль/л карбонатом МТОА и концентрации карбоната МТОА (б) в толуоле при экстракции из 1,0 моль/л раствора Na_2CO_3 .

Из графика видно, что с увеличением концентрации Na_2CO_3 с 0,1 до 2,0 моль/л величина $D(\text{I}^-)$ снижается с 758 до 420, что может быть связано с конкурентной экстракцией CO_3^{2-} . Как можно заметить, сравнив с данными, описанными выше, $D(\text{I}^-)$ выше почти на 3 порядка, при этом степень извлечения уменьшается не значительно с 99,9 до 99,8, что показывает высокую экстракционную способность иодид-иона в данной среде. При экстракции из 1,0 моль/л раствора Na_2CO_3 и изменении концентрации $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3$ с 0,03 до 0,18 $D(\text{I}^-)$ увеличивается с 5 до 1122, а степень извлечения с 73% до 99,9. На рис. 5(а) показана логарифмическая зависимость коэффициента распределения I^- от концентрации Na_2CO_3 и от концентрации $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3$, рис. 5(б).

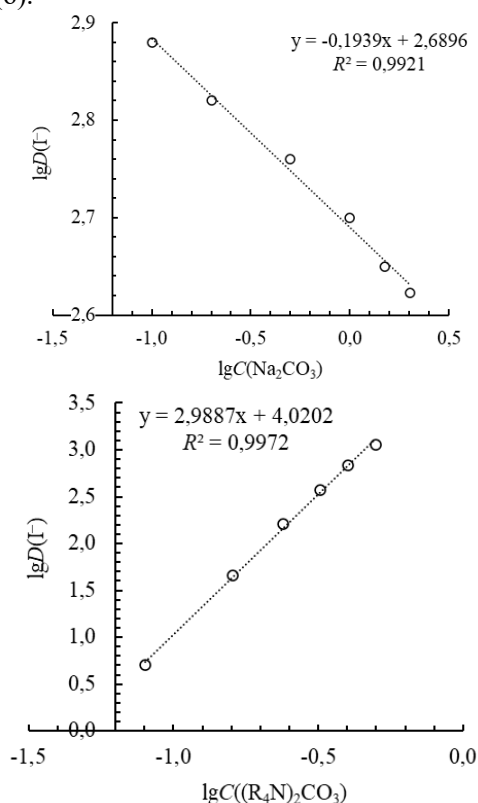


Рис. 5. Зависимость величины $\lg D(\text{IO}_3^-)$ от $f[\lg C(\text{Na}_2\text{CO}_3)]$ (а) при экстракции 0,35 моль/л раствором карбоната МТОА в толуоле и от $f[\lg C((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)]$ (б) при экстракции из 1,0 моль/л раствора Na_2CO_3 .

Кривая в координатах $\lg D(\text{IO}_3^-) = f[\lg C(\text{Na}_2\text{CO}_3)]$, рис. 5(а) в интервале концентрации Na_2CO_3 от 0,1 до 2 моль/л, удовлетворительно описывается линейной зависимостью, с величиной R равной 0,9960 при экстракции карбонатом МТОА с концентрацией 0,35 моль/л. Величина тангенса угла наклона, рассчитанная по методу наименьших квадратов, составила 0,2.

Кривая в координатах $\lg D(\text{IO}_3^-) = f[\lg C((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)]$, рис. 5(б) в интервале концентрации $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3$ от 0,03 до 0,18 моль/л, удовлетворительно описывается линейной зависимостью, с величиной R равной 0,9985 при экстракции из 1,0 моль/л раствора Na_2CO_3 . Величина

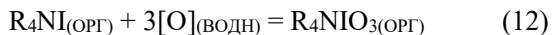
тангенса угла наклона, рассчитанная по методу наименьших квадратов, составила 3, что указывает, по-видимому на образование в органической фазе сольвата.

Заключение

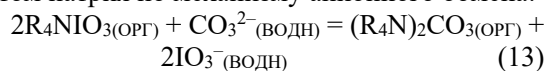
На основании полученных результатов установлена высокая экстракционная способность толуольных растворов карбоната МТОА по отношению к I^- при экстракции из модельных однокомпонентных водных растворов Na_2CO_3 в отсутствие окислителя. Величина коэффициента распределения I^- в органическую фазу в области концентрации Na_2CO_3 от 0,1 до 2,0 моль/л при экстракции 0,35 моль/л карбонатом МТОА, составляет более 100, что соответствует степени извлечения более 99,9% и остаточной концентрации I^- в рафинате менее 20 мг/л. Экстракционная способность IO_3^- по сравнению с I^- , при прочих равных условиях, на 2-3 порядка ниже. Конкурирующее влияние CO_3^{2-} -ионов на экстракцию IO_3^- -ионов усиливается с ростом концентрации, и в области концентрации Na_2CO_3 от 1,0 до 2,0 моль, экстракция IO_3^- -ионов снижается на 90%. В отличие от IO_3^- , конкурирующее влияние CO_3^{2-} -ионов на экстракцию I^- толуольными растворами карбоната МТОА при прочих равных условиях выражено значительно слабее.

В условиях, далеких от насыщения органической фазы, экстракция I^- и IO_3^- карбонатом МТОА из водных растворов Na_2CO_3 сопровождается образованием $[(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{I}$, $[(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{IO}_3$ и сольватов состава $[(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{IO}_3 \cdot n[(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_2\text{CO}_3$, где $n = 0,5-1,0$.

Таким образом, с учетом преобладающего содержания I^- при попадании йода в карбонатные потоки ЯМ при переработке ОЯТ в КАРБЭКС процессе, следует ожидать распределение йода совместно с ураном и плутонием в органическую фазу МТОА. Для предотвращения распределения йода в потоки ЯМ на стадии экстракционного аффинажа в КАРБЭКС процессе и повышения коэффициентов очистки, могут быть предложены варианты предварительного экстракционного выделения (форэкстракции) соединений лучше экстрагирующихся ПД (анионные формы йода и технеция). В данном случае форэкстракцию необходимо проводить разбавленными органическими растворами карбоната МТОА при условиях насыщения по йоду и технецию, для предотвращения распределения в органическую фазу ЯМ. Для регенерации экстрагента и возврата в экстракционный цикл, необходимо проводить окислительную реэкстракцию йодида МТОА. В присутствии подходящего окислителя (газообразный хлор, хлорноватистая кислота, гипохлорит натрия, диоксид марганца, кислород, перекись водорода, азотистая кислота, дихромат, перманганат и т.п.) йодид в экстрагенте легко окисляется. Окисление йодата протекает легко и быстро:



Окисленный йод легко удаляется из экстрагента водными растворами солей или их смесями, например карбонатом натрия по механизму анионного обмена:



Наиболее предпочтительным бессолевым окислителем, который используется в КАРБЭКС процессе, для окисления UO_2 и U_3O_8 является перекись водорода. Необходимо отметить, что H_2O_2 является нестабильным соединением и быстро разлагается в щелочной среде при повышенной температуре. На стадии окислительного растворения ОЯТ, перекись водорода может окислять I^- до хуже экстрагируемой формы IO_3^- .

Выполнено в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030»

Список литературы

1. Истомин И. А. Опыт эксплуатации системы йодной очистки на радиохимическом производстве // Химия и биология. 2022. № 12. С. 32.
2. Jolivet V., Morizet Y., Paris M. High pressure experimental study on iodine solution mechanisms in nuclear waste glasses // Journal of Nuclear Materials. 2020. Vol. 533.
3. Способ извлечения йода: Патент РФ № 2331576 С2; заявл. 20.08.2008; опубл. 20.08.2008. Бюл. № 23.
4. Способ очистки экстракта актинидов первого экстракционного цикла PUREX-процесса от

технеция: Патент РФ № 2686076 С1; заявл. 24.04.2019; опубл. 24.04.2019. — Бюл. № 12.

5. Способ переработки облученного ядерного топлива: Патент РФ № 2591215 С1. № 2015116959/07; заявл. 06.05.2015; опубл. 20.07.2016. — Бюл. № 20. — 6 с.

6. Степанов С. И., Бояринцев А. В., Важенков М. В. и др. КАРБЭКС-процесс — новое направление в переработке отработавшего ядерного топлива // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). 2010. № 3. С. 26–34.

7. Ремизов М. Б., Козлов П. В., Логунов М. В. и др. Концептуальные и технические решения по созданию на «ПО «Маяк»» установок остекловывания текущих и накопленных жидких ВАО // Вопросы радиационной безопасности. 2014. № 3. С. 17–25.

8. Громов Б. В. Химическая технология облученного ядерного топлива. — М. : Энергоатомиздат, 1983. С. 251–253.

9. Способ извлечения йода из минеральных источников: Патент РФ № 2481266 С1; заявл. 10.05.2013; опубл. 10.05.2013. — Бюл. № 13.

10. Домакин А. Г., Амурин С. В., Муштакова С. П. Влияние природы и свойств растворителя на степень извлечения йода из различных минеральных источников // Известия Саратовского университета. 2011. Т. 11. № 2. С. 9–15.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.56: 546.57: 546.59

Пшеницын М.Б., Ефимов С.А., Боева О.А.

Синергетические эффекты в каталитических свойствах биметаллических наночастиц металлов 1Б группы

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант; pshenmichail@gmail.com.

Ефимов Сергей Андреевич – аспирант;

Боева Ольга Анатольевна – к. х. н., доцент кафедры;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Исследованы каталитические свойства закреплённых на носителе биметаллических наночастиц систем медь-серебро и золото-серебро в реакции дейтеро-водородного обмена при -196 °С. Образцы получены способом совместной пропитки. Обнаружено, что взаимодействие разнородных пар металлов в составе биметаллических наночастиц в паре золото-серебро вызывает отрицательный синергетический эффект в каталитической активности, а в паре медь-серебро — синергетический эффект, повышающий каталитическую активность образца в реакции дейтеро-водородного обмена.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, золото, медь, катализ, водород.

Synergistic effects in the catalytic properties of bimetallic nanoparticles of group 1B metals

Pshenitsyn M.B., Efimov S.A., Boeva O.A.

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

The catalytic properties of supported bimetallic copper-silver and gold-silver nanoparticle systems in the deuterio-hydrogen exchange reaction at -196 °C have been investigated. The samples were prepared by co-impregnation method. It was found that the interaction of hetero-elemental metal pairs within the bimetallic nanoparticles results in a negative synergistic effect on catalytic activity in the gold-silver pair, while a positive synergistic effect enhancing the catalytic activity of the sample in the deuterio-hydrogen exchange reaction is observed in the copper-silver pair.

Keywords: nanoparticles, silver, gold, copper, catalysis, hydrogen.

Введение

Биметаллические наночастицы металлов 1Б группы (Cu, Ag, Au) привлекают значительное внимание в катализе благодаря возможности проявления синергетических эффектов. Эффекты, возникающие при взаимодействии двух различных металлов, могут приводить к усилению активности и стабильности каталитических систем по сравнению с их монометаллическими аналогами. Синергия проявляется по причине изменённой электронной структуры, межфазных взаимодействий и геометрии активных центров при контакте атомов различных металлов, находящихся в наночастице [1, 2].

В данном исследовании реакция дейтеро-водородного обмена выступает в качестве модельной для исследования синергетических эффектов в каталитических свойствах биметаллических наночастиц на основе металлов 1Б группы (парные комбинации Ag-Cu и Au-Ag) при -196 °С.

Объекты исследований

Исследуемые каталитические системы — нанесённые на γ -Al₂O₃ методом пропитки моно- и биметаллические наночастицы систем Au-Ag и Cu-Ag с различным соотношением металлов. Пропитка гранул носителя для получения биметаллических частиц проводилась в растворе, содержащем две соли-прекурсора. Для получения наночастиц Cu использовались CuNO₃; Ag — AgNO₃; Au — HAuCl₄. После пропитки в течение суток образцы помещались в сушильный шкаф, где высушивались при 60 °С до полного испарения влаги. Далее пропитанные гранулы помещались в установку, где производилось их термическое разложение при 300-350 °С в вакууме, либо водороде. Таким образом, получены 9 образцов:

- Монометаллические: Cu, Ag, Au;
- Биметаллические, полученные совместным нанесением наночастиц: Au₇₅Ag₂₅, Au₅₀Ag₅₀, Au₂₅Ag₇₅, Cu₇₅Ag₂₅, Cu₅₀Ag₅₀, Cu₂₅Ag₇₅ (индексы у элементов показывают мольный процент металла в наночастицах данной системы);

Размер наночастиц составляет порядка 7 нм, что подробно изложено в статье [3].

Экспериментальная часть

Стеклянная высоковакуумная установка для проведения исследований состоит из блока откачки, реакционного объёма, систем измерения давления и каталитических реакций, а также системы очистки газов (H₂, D₂). Все системы изготовлены из молибденового стекла для обеспечения высокой степени чистоты процессов.

Наблюдение за ходом реакции осуществляется находящейся в реакционной зоне катарометрической ячейкой, регистрирующей изменение теплопроводности газовой смеси. Ячейка включена в схему моста Уитстона. Разбаланс в диагонали моста служит мерой протекания реакции. Фиксируется кинетическая кривая реакции, которая обрабатывается по уравнению первого порядка (1):

$$\ln \left(1 - \frac{c_{\tau} - c_0}{c_{\infty} - c_0} \right) = -k_0 \times \tau \quad (1)$$

где C₀, C_τ и C_∞ — концентрации продукта в исходный момент, в момент времени τ и при равновесии соответственно, а тангенс угла наклона прямой является константой скорости первого порядка k₀ изучаемой реакции.

Расчет удельной каталитической активности (K_{уд}) образца при данной температуре проводится по формуле (2) и выражается в количестве молекул,

реагирующих на единицу массы катализатора (г) в единицу времени (с).

$$K_{уд} = \frac{k_0 \times N_T}{m} \quad (2)$$

где N_T – число молекул водорода в реакционном объеме при температуре протекания реакции.

Реакции проводятся при температуре -196°C и давлении 0,5 Торр, что исключает диффузионное лимитирование скорости реакции и позволяет изучать только кинетику процесса.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены десятичные логарифмы удельных каталитических активностей моно- (Cu, Ag, Au) и биметаллических (Ag-Cu, Au-Ag) наночастиц в реакции H-D обмена при 77 K.

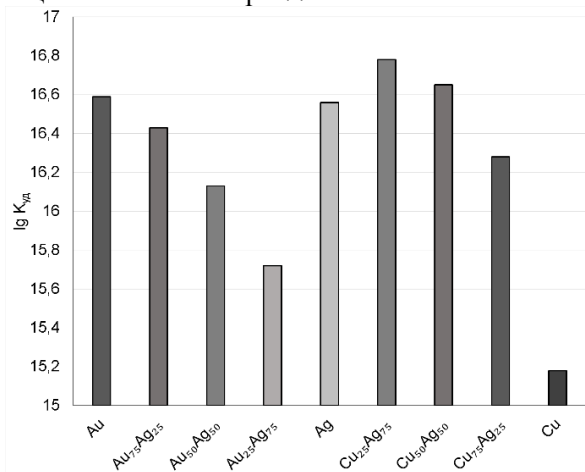


Рис. 1. Зависимость логарифма удельной каталитической активности от состава образцов в реакции дейтеро-водородного обмена при 77 K.

Монометаллические наночастицы продемонстрировали значительный разброс активности: Au и Ag обладают близким высоким уровнем активности, тогда как Cu более чем на порядок менее активен. Биметаллические наночастицы в свою очередь обладают свойствами, отличными от образующих их монометаллов, что позволяет сделать вывод об образовании биметаллических наночастиц.

Введение серебра в наночастицы золота приводит к последовательному снижению каталитической активности по сравнению с чистым Au. Активность Au₇₅Ag₂₅ близка к чистому Ag, Au₅₀Ag₅₀ заметно ниже обоих монометаллов, а активность Au₂₅Ag₇₅ почти на

порядок ниже, чем у наночастиц серебра. Таким образом, ни одна биметаллическая система состава Au_mAg_n не достигает активности образующих их монометаллов. Это свидетельствует о наличии отрицательного синергетического эффекта в системе Au_mAg_n.

Наблюдаемый отрицательный синергетический эффект можно объяснить электронными и геометрическими факторами. Несмотря на близкие размер атомов (144 пм у Au и 145,4 пм у Ag), разница в электроотрицательности высока (2,64 по шкале Полинга у Au и 1,93 — у Ag). Таким образом, преимущественно происходит образование геометрически близкой к однородной структуре, но разница в электроотрицательностях вызывает перетягивание электронной плотности от Ag к Au. Этот сдвиг, вероятно, изменяет электронную структуру поверхностных атомов Au, насыщая их d-орбиталь, что ведёт к снижению каталитической активности. Атомы Ag, вероятно, перекрываются атомами Au, либо теряют часть своей активности из-за отдаления от уровня Ферми вследствие неоптимального изменения электронной оболочки. Таким образом, в системе Au_mAg_n преобладают эффекты, снижающие каталитическую активность биметаллических наночастиц в сравнении с монометаллическими частицами, то есть отрицательный синергетический эффект.

Система Cu_mAg_n, в свою очередь, продемонстрировала ярко выраженный синергетический эффект. Биметаллические наночастицы Cu₅₀Ag₅₀ и Cu₂₅Ag₇₅ превосходили по активности монометаллические частицы Ag, а образец Cu₇₅Ag₂₅ имеет активность, более чем на порядок превышающую таковую у Cu, из которой по большей части и состоит. Первым делом следует рассмотреть возможность влияния размерного эффекта, однако результаты просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2) указывают на близкий размер наночастиц. Природа синергии наночастицах системы Cu_mAg_n, вероятно, связана с комбинацией электронных и геометрических эффектов, обусловленных значительным различием радиусов атомов Cu и Ag — 128 и 145,4 пм, соответственно. Такая разница влечёт за собой появление на стыках двух металлов зон с дефектами поверхности, обладающих высокой поверхностной энергией, обеспечивающей высокую скорость протекания процесса дейтеро-водородного обмена.

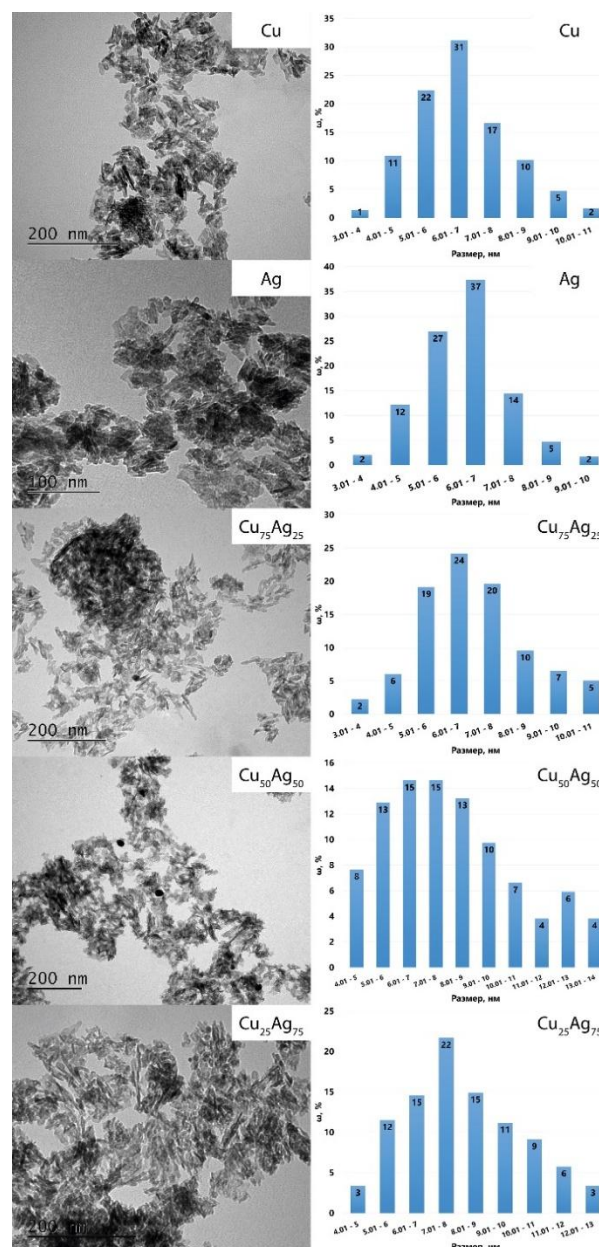


Рис. 2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии системы Ag-Cu.

Выводы

1. Монометаллические наночастицы золота (Au) и серебра (Ag) демонстрируют высокую активность, тогда как медь (Cu) проявляет активность на порядок ниже.

2. В системе Au_mAg_n наблюдается отрицательный синергетический эффект каталитических свойств в реакции дейтериеводородного обмена: добавление Ag к Au приводит к снижению активности по сравнению с монометаллами. В системе Cu_mAg_n выявлен выраженный синергетический эффект: активность биметаллических наночастиц $Cu_{50}Ag_{50}$ и $Cu_{25}Ag_{75}$ превышает активность Ag, а $Cu_{75}Ag_{25}$ активнее Cu более чем на порядок.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

The work is performed in the framework of the development program "Priority-2030" of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.

Список литературы

1. Song Y. et al. Bimetallic synergy from a reaction-driven metal oxide-metal interface of Pt-Co bimetallic nanoparticles // ACS Catalysis. – 2023. – Т. 13. – №. 20. – С. 13777-13785.
2. Serp P. Synergy Between Supported Metal Single Atoms and Nanoparticles and their Relevance in Catalysis // ChemCatChem. – 2023. – Т. 15. – №. 15. – С. e202300545.
3. Pshenitsyn M.B., Boeva O.A., Konopatsky A.S., Antonov A.Yu., Zhavoronkova K.N. Catalysis on Mono- and Bimetallic Cu_nAg_m Nanoparticles of the Silver-Copper System // Kinetics and Catalysis. 2024. Vol. 65. P. 188–201. DOI: 10.1134/S0023158424020116.

УДК 546.776 628.477.6

Солодовников М.А., Сигитов С.Р., Трошкина И.Д.

Извлечение молибдена из полупродукта комплексной переработки рений-никелевого суперсплава

Солодовников Максим Александрович – аспирант; solodovnikovmaksim1@gmail.com.

Сигитов Семен Романович – студент группы Ф-67;

Трошкина Ирина Дмитриевна – к.т.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены способы извлечения молибдена из полупродукта комплексной обработки рений-никелевого суперсплава. Изучено спекание полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия. Определены оптимальные температуры процесса, соотношения фаз полупродукт : щелочной реагент (г : г), а также время достижения равновесия при водном выщелачивании спеков полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия. Проведена математическая обработка интегральных кинетических кривых выщелачивания, снятых при различных температурах, определены константы скорости, рассчитана энергия активации процесса. На основании этих данных установлено, что процесс выщелачивания молибдена из спека лимитирует внутренняя диффузия.

Ключевые слова: суперсплав, гидрометаллургия, выщелачивание, полупродукт, отходы, спекание.

Recovery of molybdenum from intermediates of complex processing of rhenium-nickel superalloy.

Solodovnikov M.A., Sigitov S.R., Troshkina I.D.

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

The article examines methods for extracting molybdenum from an intermediate product of the complex reprocessing of a rhenium-nickel superalloy. The sintering of the intermediate product with sodium hydroxide and sodium carbonate was studied. The optimal process temperatures, phase ratios of the intermediate product to alkaline reagent (g/g), and equilibrium time during aqueous leaching of the sintered intermediates with sodium hydroxide and sodium carbonate were determined. Mathematical processing of the integral kinetic leaching curves obtained at various temperatures was performed; the rate constants were determined, and the activation energy of the process was calculated. Based on these data, it was established that the leaching of molybdenum from the sinter is limited by internal diffusion.

Keywords: superalloy, hydrometallurgy, leaching, intermediate product, waste, sintering.

Введение

Одной из ключевых задач современной промышленности и технологий является эффективная переработка отходов, образующихся в процессе производства и эксплуатации различных изделий [1]. Особенно актуальной становится переработка отходов, образующихся при изготовлении и использовании специальных сплавов, которые находят широкое применение в самых различных отраслях промышленности — от авиационной и космической до энергетической и машиностроительной [2].

Особое значение в этом контексте приобретает переработка отходов, содержащих ценные и редкие металлы, такие как рений, тантал, вольфрам и молибден. Эти элементы характеризуются высокой стоимостью и стратегической важностью, а их повторное использование существенно снижает нагрузку на природные ресурсы и способствует развитию экологически устойчивых технологий. Внедрение усовершенствованных методов переработки позволяет значительно расширить сырьевую базу для получения этих дорогостоящих элементов, что в свою очередь способствует развитию инновационных производственных процессов и снижению затрат.

Особое место среди сплавов с ценными компонентами занимают суперсплавы на основе никеля, которые отличаются высокой

жаропрочностью, стойкостью к коррозии и механической износостойкостью. В состав таких сплавов входят редкие металлы, такие как рений и молибден, а также другие цветные металлы, что делает их важным сырьем для производства высокотехнологичных изделий. Несмотря на то, что отходы Re–Ni сплавов составляют лишь небольшую часть от первоначального объема, благодаря их богатому содержанию ценных элементов они являются важным вторичным сырьем. В особенности, отходы, обработки и переработки этих сплавов, требуют комплексных методов утилизации, способных эффективно извлекать все ценные компоненты.

Молибден играет важнейшую роль в современном машиностроении и энергетике [3]. Его добавление к сплавам значительно повышает их жаропрочные свойства, что особенно важно для компонентов, работающих при экстремальных температурах. Легирование сплавов молибденом способствует увеличению их прочностных характеристик при высоких температурах, а также уменьшает склонность к хрупкости [4]. По данным [5], около 75 % добываемого в мире молибдена расходуется на производство жаропрочных сплавов, что свидетельствует о его стратегической значимости для развития тяжелой промышленности и аэрокосмической отрасли.

В свете растущего спроса на молибден и его применение в различных технологических сферах, возникает необходимость в разработке новых, более эффективных методов извлечения этого металла из отходов специальных сплавов. Особенно актуально это для вторичного сырья, в состав которого входит молибден, поскольку использование переработанных материалов способствует сокращению затрат и уменьшению экологической нагрузки. Важным направлением исследований становится повышение эффективности существующих технологий переработки отходов, а также создание инновационных методов, способных обеспечить максимально полное и экономичное извлечение молибдена и других ценных элементов.

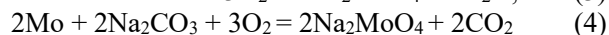
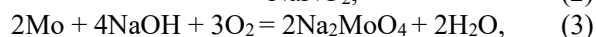
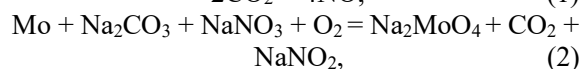
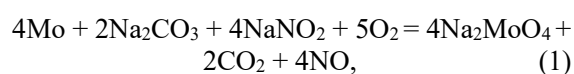
На сегодняшний день при гидрометаллургической переработке отходов жаропрочных никелевых суперсплавов, образуется вольфрам-молибденсодержащий полупродукт [6]. Однако данные о методах извлечения молибдена из этих отходов остаются недостаточно изученными, что создает дополнительные вызовы для разработки эффективных технологий переработки. Разработка методов, позволяющих максимально полно выделить и использовать этот элемент, является важной задачей для обеспечения сохранности ресурсов безопасности и повышения экономической эффективности производства.

Экспериментальная часть

Исходя из имеющихся в литературе методик по извлечению молибдена из различных концентратов, был проведен ряд экспериментов по спеканию вольфрам-молибденсодержащего полупродукта с

различными реагентами, такими как гидроксид натрия и карбонат натрия. Молибден в имеющемся сырье предположительно находился в металлическом виде. Спекание проводили в воздушной среде, при этом происходило окисление металлического молибдена и перевод его в растворимую форму. Кроме того, были проведены опыты с использованием различных добавок, являющихся также окислителями металла, для определения их влияния на результаты спекания.

Как уже было описано выше, при спекании молибден окисляется до оксида, при взаимодействии которого с щелочными реагентами образуется молибдат натрия. При использовании разных соединений, а также в результате введения дополнительных окислителей, могут происходить следующие химические реакции:



Спекание с NaOH и Na₂CO₃ проводили при температурах 600 и 900 °С соответственно. Целью проведения экспериментов было определение оптимального соотношения фаз при спекании этого полупродукта с гидроксидом натрия. Для этого после спекания проводили выщелачивание. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние соотношения фаз гидроксид/карбонат натрия : полупродукт (г : г) при спекании на степень извлечения молибдена

Соотношение фаз полупродукт: реагент (г : г)	C _{Мо} , г/л	m _{Мо} , г	Степень извлечения Мо, %
NaOH (600 °С)			
1:1	0,399	0,199	99,7
1:2	0,479	0,239	99,9
1:3	0,374	0,187	99,9
1:5	0,420	0,210	99,9
1:7	0,322	0,161	99,9
Na ₂ CO ₃ (900 °С)			
1:1	0,337	0,169	99,9
1:2	0,400	0,200	99,9
1:3	0,482	0,241	99,9
1:5	0,388	0,194	99,9
1:7	0,336	0,168	99,9

Из таблицы видно, что максимальная степень извлечения в водный раствор выщелачивания молибдена достигается при соотношении фаз полупродукт: гидроксид натрия – 1:1 (г : г), карбонат натрия – 1:2 (г : г). В обоих случаях последующее увеличение количества реагента, вводимого при спекании, не оказывает существенного положительного эффекта.

Определяли оптимальную температуру спекания полупродукта с щелочными реагентами (рисунок 1).

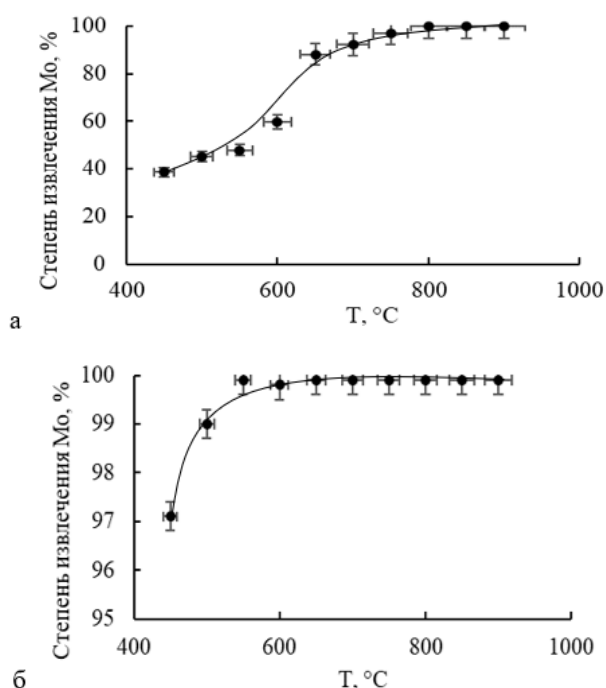


Рис.1. Зависимость степени извлечения молибдена от температуры спекания (Na_2CO_3 (а), NaOH (б)).

Для последующего извлечения целевых компонентов из твердой фазы в раствор проводили водное выщелачивание щелочных спеков.

В процессе спекания полупродукта с щелочными реагентами (гидроксидом, карбонатом натрия) происходит образование стекловидного тела, плотно прилегающее к стенкам тигля. Попытки извлечения спека приводят к порче тигля, в связи с чем, выщелачивание вели напрямую, без предварительного измельчения содержимого тигля.

Интегральные кинетические кривые водного выщелачивания спеков представлены на рисунке 2.

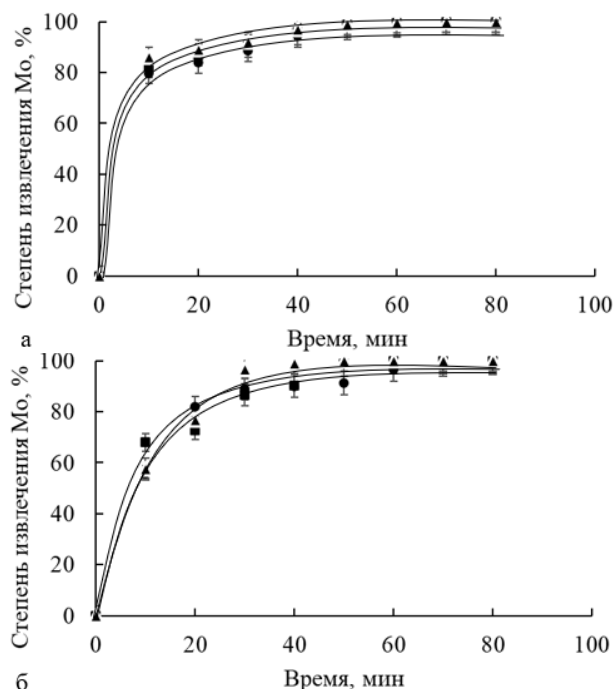


Рис.2. Кинетические кривые водного выщелачивания молибдена из спека полупродукта с NaOH (а) и Na_2CO_3 (б), соотношение фаз Т : Ж – 1 : 10 (г : мл) при температурах: • 30 °С; ◆ 60 °С; ▲ 90 °С.

Обработку кинетических кривых проводили по моделям Яндера, Праута-Томпкинса, Гистлинга-Броунштейна, Валенси, Козеева-Ерофеева, Журавлёва, сжимающейся сферы, сжимающегося куба. Целью формально-кинетического анализа является выяснение природы лимитирующей стадии изучаемого процесса. Исходя из полученных данных установлено, что кинетические кривые с наибольшим коэффициентом детерминации R^2 описываются диффузионными уравнениями по моделям Яндера, Гистлинга-Броунштейна и Праута-Томпкинса (таблица 2).

Таблица 2. Кинетические характеристики водного выщелачивания молибдена из спеков с NaOH и Na_2CO_3 , полученные при использовании различных моделей

Уравнение Яндера		Уравнение Гистлинга - Броунштейна		Уравнение Праута-Томпкинса	
$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k \cdot \tau$		$1 - (2/3) \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot \tau$		$(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha = k \cdot \tau$	
$k \cdot 10^3, 1/\text{мин}$	R^2	$k \cdot 10^3, 1/\text{мин}$	R^2	$k \cdot 10^2, 1/\text{мин}$	R^2
NaOH, 30 °С					
9,5	0,9779	3,8	0,9320	8,6	0,9538
NaOH, 60 °С					
10,4	0,9866	3,8	0,9029	10,4	0,9511
NaOH, 90 °С					
11,6	0,9896	3,7	0,8921	10,2	0,9525
Na ₂ CO ₃ , 30 °С					
8,4	0,9643	3,7	0,9555	6,3	0,9571
Na ₂ CO ₃ , 60 °С					
9,2	0,9370	4,4	0,9277	10	0,9229
Na ₂ CO ₃ , 90 °С					
10,4	0,8990	3,9	0,8167	9,8	0,9133

Результаты линеаризации кинетических кривых для модели Яндера приведены на рисунке 3.

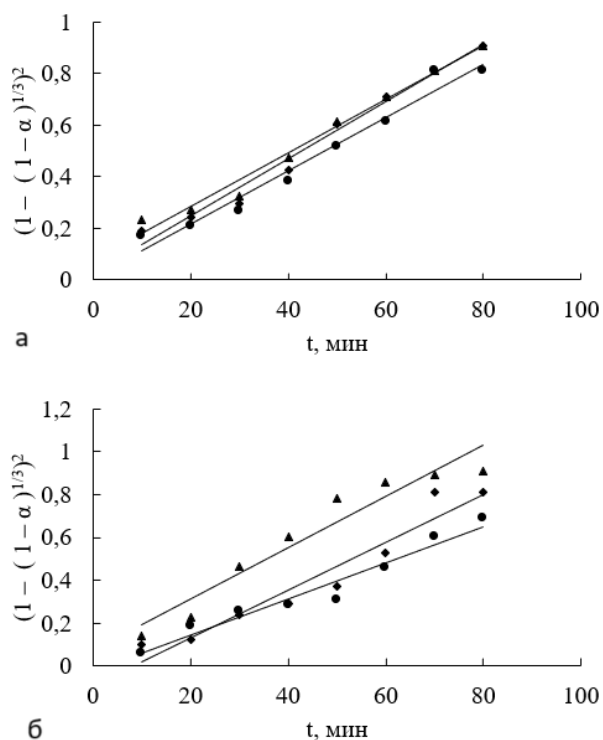


Рис. 3. Линеаризация интегральных кинетических кривых в координатах модели Яндера при температурах: $\blacktriangle$ 30 °C; $\blacklozenge$ 60 °C; $\bullet$ 90 °C (водное выщелачивание спека с NaOH (а) и с Na_2CO_3 (б)).

На основании линеаризованных по модели Яндера данных рассчитаны тангенсы углов наклона прямых (рисунок 3), которые соответствуют температурным константам скорости (таблица 2). По полученным данным построены графики в координатах уравнения Аррениуса (рисунок 4).

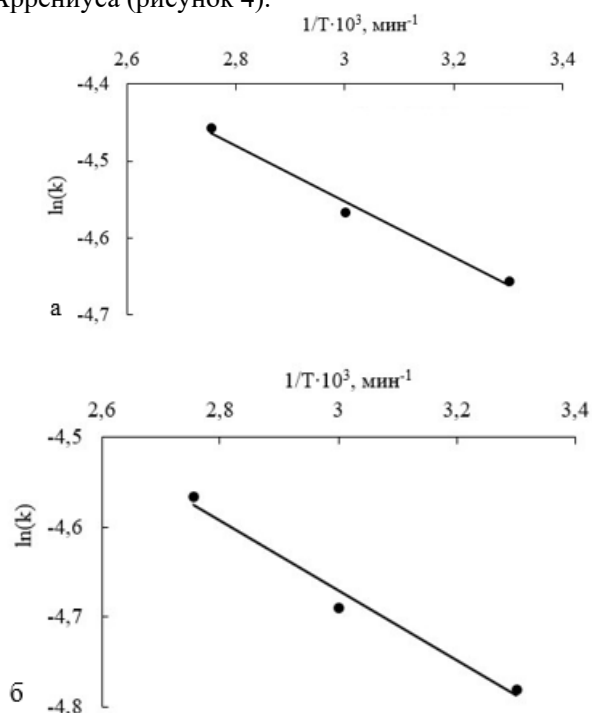


Рис. 4. Зависимость температурной константы скорости от обратной температуры (водное выщелачивание молибдена из спека с NaOH (а) и с Na_2CO_3 (б)).

Кажущаяся энергия активации, рассчитанная с использованием значений тангенса угла наклона прямой линии ($E/R = \text{tg}\beta$), составила при выщелачивании спека гидроксидом натрия $3,07 \pm 0,05$ и карбонатом натрия $3,23 \pm 0,05$ кДж/моль. Полученные значения свидетельствуют о протекании выщелачивания молибдена во внутридиффузионной области реагирования.

Заключение

Изучено спекание молибденсодержащего полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия. Высокая степень извлечения молибдена достигается при спекании полупродукта с двукратным избытком гидроксида натрия или карбонатом натрия при соотношении фаз полупродукт : реагент – 1 : 1 (г : г). Определены оптимальные температурные параметры проведения процесса: при спекании с гидроксидом и карбонатом натрия – 600 °C. Исходя из данных, полученных при обработке кинетических кривых водного выщелачивания молибдена из спеков полупродукта с гидроксидом натрия и карбонатом натрия при различных температурах, установлено, что процесс описывается с использованием моделей Праута-Томпкинса, Яндера, Гистлинга-Броунштейна и протекает во внутридиффузионной области. Кажущаяся энергия активации водного выщелачивания спека гидроксидом натрия составила $3,07 \pm 0,05$ и карбонатом натрия $3,23 \pm 0,05$ кДж/моль. Интенсификация его возможна при измельчении спека, а также увеличении скорости перемешивания.

Список литературы

1. Букин В.И., Игумнов М.С., Сафонов В.В. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: ООО «Деловая столица», 2002.
2. Шарова Н.А., Тихомирова Е.А., Барабаш А. Л., Живушкин А.А. и др. К вопросу о выборе новых жаропрочных никелевых сплавов для перспективных авиационных ГТД. Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва. 2009. Т. 3. №. 3. С. 249-255.
3. Рогов В.Е., Гурьев А.М., Никифоров С.О., Кошелева Е. А. и др. Металлофторопластовые материалы для энергетического машиностроения: специфические особенности, разработка, производство, применение, тренд развития. Ползуновский вестник. 2010. №. 1. 134-140.
4. Алексеев В.И., Юсупов В.С., Лазаренко Г.Ю. Механизм влияния молибдена и меди на антикоррозионные свойства стали. Перспективные материалы. 2009. №. 6. С. 21-29.
5. Volkov A.V., Galyamov A.L., Lobanov K.V. The mineral wealth of the circum-arctic belt. *Arktika: ekologiya i ekonomika*. 2019. Т. 1. С. 106-17.
6. Тарганов И.Е., Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Окислительное выщелачивание рения из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 2023. Т. 29. №. 5. С. 25-33.

УДК 542.61

Тихонравов А.А., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.

Экстракция редкоземельных элементов аммониевой солью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты из низкокислотных нитратных растворов

Тихонравов Александр Алексеевич – студент.

Королева Елена Олеговна – аспирант, ассистент кафедры ТРЭН, koroleva.elena.olegovna@gmail.com;

Бояринцева Екатерина Валерьевна – зав. лабораторией кафедры ТРЭН;

Степанов Сергей Илларионович – зав. кафедрой ТРЭН.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Данная статья посвящена вопросам экстракции редкоземельных элементов среднетяжелой группы из низкокислотных нитратных растворов. В качестве экстрагентов использовались аммониевая соль ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в толуоле. Изучена зависимость коэффициентов распределения гадолиния от степени омыления ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. Показано, что при омылении кислоты более, чем на 25% наблюдается образование третьей фазы.

Ключевые слова: гадолиний, редкоземельные элементы, экстракция, Д2ЭГФК.

Liquid-liquid extraction of rare earth elements with ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid from low-acid nitrate solutions

Tihonravov A.A., Koroleva E.O., Boyarintseva E.V., Stepanov S.I.

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

This article is devoted to the extraction of medium-heavy rare earth elements from low-acid nitrate solutions. Ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid in toluene was used as extractants. The dependence of gadolinium distribution coefficients on the degree of saponification of di-2-ethylhexylphosphoric acid was studied. It was shown that when the acid is saponified by more than 25%, the formation of a third phase is observed.

Key words: gadolinium, rare earth elements, liquid-liquid extraction, DEHPA.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – это группа из 16 элементов, включающая иттрий, лантан и лантаноиды. РЗЭ в том или ином соотношении всегда встречаются вместе во всех сырьевых источниках, однако практически никогда не потребляются в виде природной смеси [1]. Поэтому проблема разделения РЗЭ является актуальной в современном мире.

С развитием технологий наиболее актуальным и эффективным способом разделения редкоземельных элементов стал метод жидкостной экстракции. Существует множество экстрагентов для экстракционного разделения редкоземельных элементов. В настоящее время лантаноиды экстрагируются из нитратных, галогенидных, роданидных и перхлоратных растворов широким классом органических соединений – простыми и сложными эфирами, спиртами, кетонами, нейтральными фосфорорганическими соединениями, кислыми алкилфосфатами, четвертичными аммониевыми основаниями (ЧАО), карбоновыми кислотами [2,3].

Наибольший интерес для разделения редкоземельных элементов среднетяжелой группы (СТГ) представляют фосфорорганические кислоты (ФОК) [4]. Наибольшее практическое значение имеет ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК). Известно, что при экстракции РЗЭ Д2ЭГФК коэффициент распределения сильно зависит от количества свободного экстрагента и концентрации ионов водорода. Чтобы избежать снижения коэффициента распределения в экстракционном каскаде используют системы с высоким содержанием кислоты [5]. Традиционно в России проводят

экстракцию из азотнокислых растворов. Однако, применение систем с высоким содержанием азотной кислоты связано с большими капитальными затратами в связи с быстрым изнашиванием оборудования и необходимостью его замены. В связи с этим на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева проводят систематические исследования экстракционных систем, применяемых для экстракции РЗЭ из низкокислотных нитратных растворов.

Кроме повышения кислотности можно минимально использовать экстракционную емкость Д2ЭГФК. При низкой кислотности и высокой степени экстракции в органической фазе образуется третья фаза, которая мешает расслаиванию.

Влияние кислотности и степени экстракции на коэффициенты распределения можно минимизировать омылением. Омыление позволяет увеличить емкость Д2ЭГФК [6], а значит и снизить влияние степени экстракции на величину коэффициента распределения. Однако, возможно образование трудноразделимых эмульсий. В связи с этим необходимо установить приемлемую степень омыления экстрагента, чтобы не образовывалось трудноразделимых эмульсий, а также не снижалась величина коэффициента распределения редкоземельных элементов в органическую фазу.

Целью данной работы является изучение влияния степени омыления ди-2-этилгексилфосфорной кислоты на экстракцию редкоземельных элементов из низкокислотных нитратных растворов.

Экспериментальная часть

Содержание редкоземельных элементов в растворе определяли комплексометрическим титрованием с Трилоном Б и индикатором ксиленоловым оранжевым. При малом содержании РЗЭ в растворе содержание определяли фотометрическим методом с арсеназо-1.

Д2ЭГФК предварительно очищали по методике, описанной в работе [7]. Для приготовления аммонийной соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты проводили прямой контакт предварительно очищенной 1 М Д2ЭГФК в толуоле с водным раствором аммиака в течение 15 минут. Затем точную концентрацию аммонийной соли определяли потенциометрическим титрованием остаточной кислоты на приборе И-510 в присутствии комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10603/7 (рис. 1).

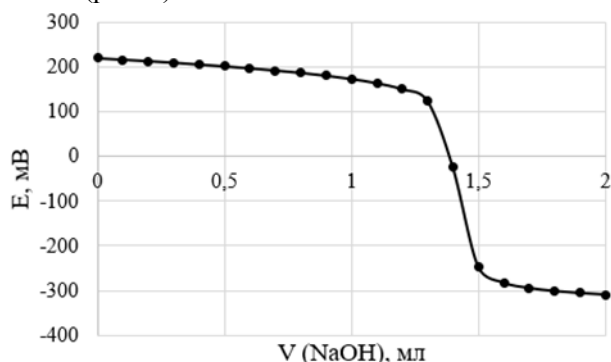


Рис.1. График потенциометрического титрования Д2ЭГФК стандартным раствором 0,1 М NaOH

Согласно рисунку 1, исходная концентрация Д2ЭГФК составила 1 М. Наличие только одного перегиба на кривой потенциометрического титрования свидетельствует о том, что Д2ЭГФК не загрязнена моно-2-этилгексилфосфорной кислотой. При контактировании с аммиаком содержание свободной кислоты снижалось. Так, при омылении кислоты 2 об.% NH_4OH скачок титрования смещался (рис. 2).

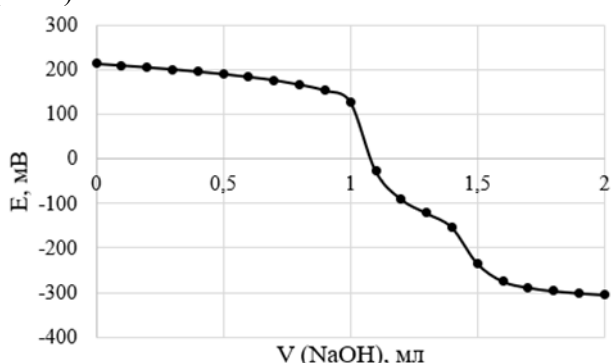


Рис.2. График потенциометрического титрования АС-Д2ЭГФК стандартным раствором 0,1 М NaOH

Таким образом, концентрация АС-Д2ЭГФК составила 0,8 М. Наличие второго скачка титрования

на кривой свидетельствует о физическом захвате водного раствора аммиака.

Для изучения влияния степени омыления экстрагента на величину коэффициента распределения проводили экстракцию гадолиния из низкокислотных нитратных растворов Д2ЭГФК с различной степенью омыления. Экстракцию гадолиния проводили из растворов, содержащих 0,1 М $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, при постоянной температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и соотношении О:В = 1:1. Содержание азотной кислоты исходной водной фазе составляло 0,1 М.

Зависимость коэффициентов распределения от степени омыления Д2ЭГФК представлена на рис. 3.

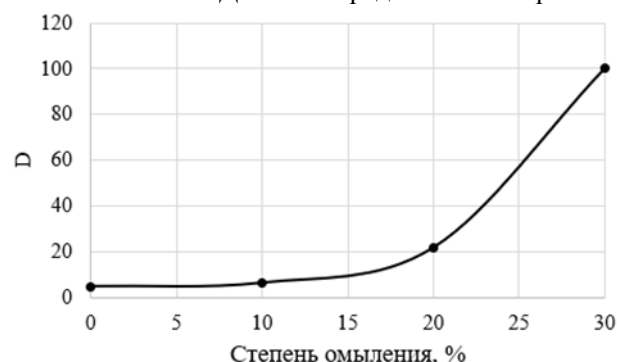


Рис. 3. Зависимость D_{Gd} от степени омыления Д2ЭГФК при экстракции из низкокислотных нитратных растворов, содержащих 0,1 М $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

Установлено, что с ростом содержания аммиака в экстрагенте увеличивается коэффициент распределения. Однако, увеличение степени омыления экстрагента также приводит к образованию межфазных осадков. При омылении Д2ЭГФК более, чем на 25% наблюдается образование третьей фазы, что подтверждает ранее полученные данные [8]. Образование третьей фазы затрудняет дальнейшее использование таких экстракционных систем.

Заключение

Таким образом, исследована аммонийная соль ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в качестве экстрагента для извлечения редкоземельных элементов среднетяжелой группы из низкокислотных нитратных растворов. Показано, что при омылении Д2ЭГФК более, чем на 25 % наблюдается образование третьей фазы при экстракции 0,1 М нитрата гадолиния 1 М раствором АС-Д2ЭГФК.

Выполнено в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030»

Список литературы

- Металлургия редкоземельных металлов / Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. М.: Metallurgizdat, 2018. 732 с.
- Douglas S.F. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // Journal of Organometallic Chemistry. 690. 2005. P. 2426-2438. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.11.037

9. Xie F., Zhang T., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // *Minerals Engineering*. V. 56. 2014. P. 10-28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
10. Basualto C., Valenzuela F., Molina L., et. al Study of the solvent extraction of the lighter lanthanide metal ions by means of organophosphorus extractants // *J. Chil. Chem. Soc.* 58 (2). 2013. P. 1785-1789. DOI: 10.4067/s0717-97072013000200032
11. Khaironie M. T., Masturah M., Meor Sulaiman M. Y., Nazaratul Ashifa S. Solvent Extraction of Light Rare Earth Ions Using D2EHPA from Nitric Acid and Sulphuric Acid Solutions // *Advanced Materials Research*. 2014. 970. P. 209–213. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.970.209>
12. Li L. Rare earth extraction and separation in Inner Mongolia, Baotou: Inner Mongolia Science and Technology Press. 2011. P. 194-321
13. Дедов В.Б., Калининченко Б.С., Трухляев П.С. и др. Новый эффективный метод очистки ди-2-этилгексилового эфира ортофосфорной кислоты (Д2ЭГФК) // Препринт Института атомной энергии им. И.В. Курчатова. 1977. 24 с.
14. Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И. Разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы синергетными смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты // *Журнал неорганической химии*. 2024. Т. 69. № 11. С. 1622-1630. DOI: 10.31857/S0044457X24110111

УДК 66.021.3

Фекличев А.Д., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

Селективное карбонатное выщелачивание ванадия и молибдена из отходов переработки органоминерального сырья

Фекличев Андрей Дмитриевич – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, funwolf2@gmail.com;

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

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

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье обсуждены результаты по извлечению молибдена и ванадия из зольных остатков переработки органоминерального сырья. Рассмотрено применение карбоната и бикарбоната натрия в качестве выщелачивающих реагентов. Представлены данные по влиянию температуры, концентрации и природы выщелачивающего реагента на извлечение ванадия и молибдена в раствор при моделировании процесса кучного выщелачивания в лабораторном масштабе. Показана возможность извлечения молибдена и ванадия на уровне 40 и 15 % соответственно.

Ключевые слова: техногенные отходы, молибден, ванадий, кучное выщелачивание, карбонат натрия, бикарбонат натрия.

Selective carbonate leaching of vanadium and molybdenum from organomineral processing waste

Feklichev A.D., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

The article discusses the results of the leaching of molybdenum and vanadium from ash residues from the processing of organic-mineral raw materials. The use of sodium carbonate and bicarbonate as leaching reagents is considered. Data are presented on the influence of temperature, concentration and nature of the leaching reagent on the recovery of vanadium and molybdenum into solution when simulating a heap leaching process on a laboratory scale. The possibility of extracting molybdenum and vanadium at the level of 40 and 15 %, respectively, was shown.

Keywords: man-made waste, molybdenum, vanadium, heap leaching, sodium carbonate, sodium bicarbonate.

Введение

Одним из главных направлений экономического развития любого государства является освоение природных ресурсов, их комплексное использование и создание конкурентоспособных импортозамещающих продуктов на базе местных сырьевых ресурсов. В качестве перспективных нетрадиционных источников редких и цветных металлов могут выступать промышленные отходы, в частности зольные остатки (ЗО) после переработки органоминерального сырья. Для извлечения и выделения ценных металлов из таких объектов были разработаны комплексные гидрометаллургические подходы, включающие сернокислотное автоклавное или агитационное выщелачивание с последующей переработкой продуктивных растворов методами ионного обмена [1-4]. Наиболее рациональным и самым простым методом извлечения молибдена и ванадия из кускового материала ЗО является кучное выщелачивание (КВ) с использованием традиционного выщелачивающего реагента – водных растворов серной кислоты. В тоже время сернокислотное выщелачивание связано в высоком расходом серной кислоты из-за высокой кислотоемкости ЗО. В качестве альтернативных селективных выщелачивающих реагентов для извлечения молибдена, ванадия и урана могут использоваться водные растворы карбонатов и/или бикарбонатов щелочных металлов или аммония.

Указанные металлы в карбонатных средах образуют растворимые соединения.

Целью работы явилось определение влияния условий и режимов организации процесса кучного карбонатного и бикарбонатного выщелачивания, при лабораторном моделировании, на извлечение ванадия и молибдена из зольных остатков.

Экспериментальная часть

В работе использовали пробы ЗО, содержащие 1240 гМо/т и 724 гV/т. Основными минеральными фазами являлись безводный сульфат кальция (JCPDS 74-1782), кварц (JCPDS 83-2466), альбит (JCPDS 89-6426), гематит (JCPDS 13-0534).

Определение концентрации целевых элементов растворах проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

При лабораторном моделировании КВ, для извлечения ванадия и молибдена из твердой фазы в режиме фильтрационного выщелачивания, использовали водные растворы Na_2CO_3 или NaHCO_3 с концентрацией 100, 20 и 10 г/л, которые готовили растворением точной навески кристаллической соли квалификации х.ч. в дистиллированной воде. Скорость фильтрации выщелачивающего раствора через слой твердого материала в колонке составляла 3,2 мл/мин (200 мл/ч), что соответствовало одному колоночному объему (к.о.) в час, а также 0,5 и 0,2 к.о./ч. Суммарно через один к.о. воздушно-сухой

пробы 3О фракции $-2+1$ мм в каждом эксперименте пропускали десять к.о. выщелачивающего раствора общим объемом 2000 мл.

Обсуждение результатов

Зависимости степени извлечения целевых металлов (α) в водную фазу от количества пропускаемого раствора Na_2CO_3 представлены на рис. 1. Извлечение молибдена и ванадия из твердой фазы при пропускании десяти колоночных объемов (2 л) раствора 100 г/л Na_2CO_3 при v равном 1 к.о./ч и 25°C , составило 30-35% и 10-15% соответственно. Снижении скорости фильтрации десяти к.о. раствора 20 г/л Na_2CO_3 через слой 3О с 1 до 0,5 к.о./ч, при прочих равных условиях, практически не влияло на извлечение молибдена и ванадия (рис. 2) в карбонатный раствор. Полученные результаты указывают на лимитирование процесса выщелачивания 3О в фильтрационном режиме диффузионными процессами, прежде всего внутренней диффузией реагентов и продуктов реакции через слой твердых продуктов, а также капиллярными явлениями, происходящими в каналах и порах 3О.

Данные по извлечению металлов в жидкую фазу при выщелачивании 3О водными растворами NaHCO_3 при прочих равных условиях представлены на рис. 3.

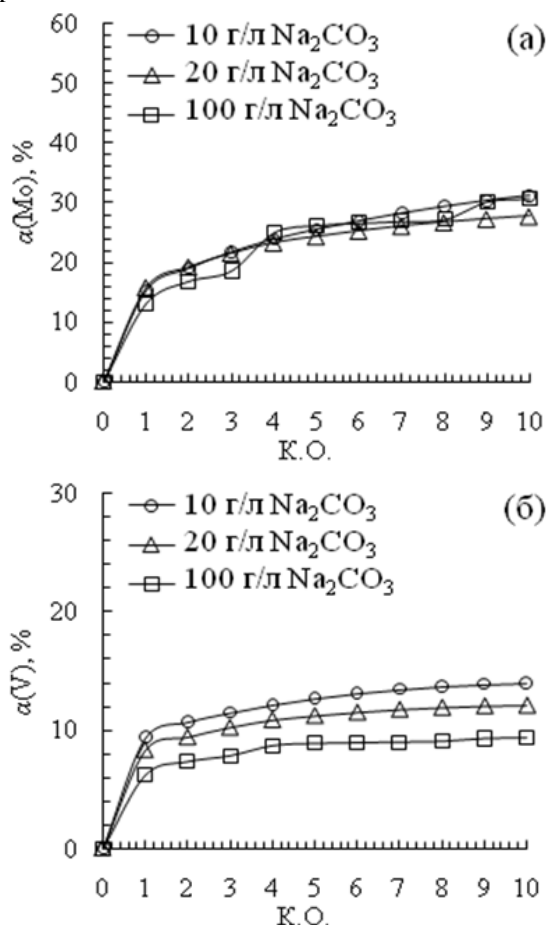


Рис. 1. Зависимость степени извлечения молибдена (а) и ванадия (б) от концентрации Na_2CO_3 при фильтрационном выщелачивании 3О.

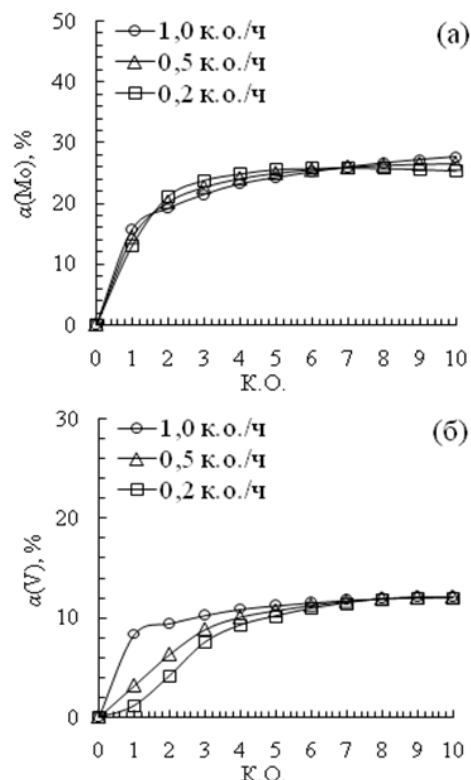


Рис. 2. Зависимость степени извлечения молибдена (а) и ванадия (б) от скорости фильтрации при выщелачивании 3О растворами 20 г/л Na_2CO_3 .

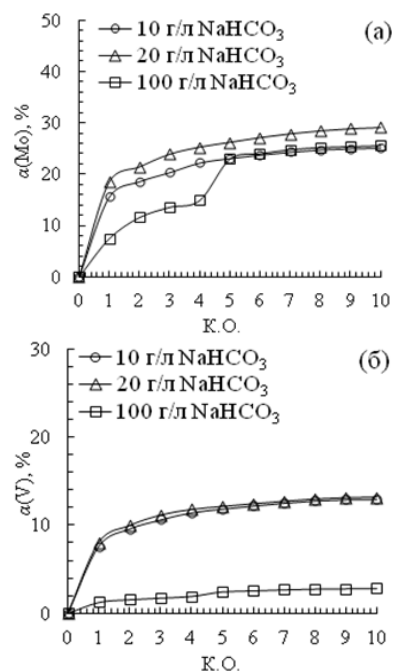


Рис. 3. Зависимость степени извлечения молибдена (а) и ванадия (б) от концентрации NaHCO_3 при фильтрационном выщелачивании 3О.

Извлечение металлов из 3О при пропускании десяти к.о. раствора 100 г/л NaHCO_3 при v равном 1 к.о./ч и 25°C , составило, в %: Мо – 35-40; V – 4-5. При снижении скорости фильтрации десяти к.о. раствора 20 г/л NaHCO_3 через 3О с 1 к.о./ч (3,2 мл/мин) до 0,2 к.о./ч (1,6 мл/мин), при прочих равных условиях, практически не влияло на извлечение молибдена и ванадия (рис. 4).

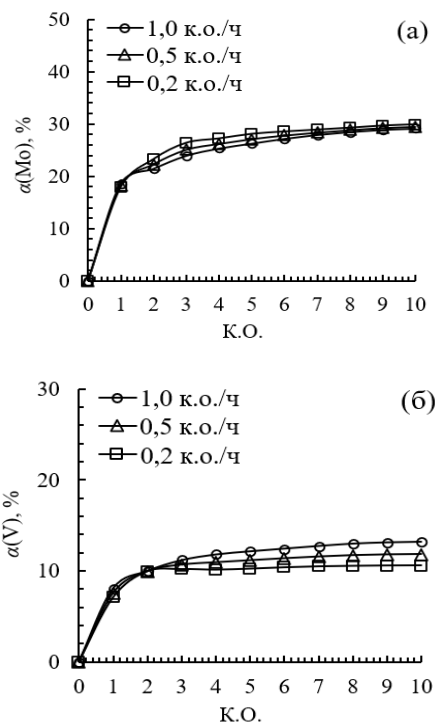
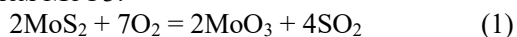


Рис. 4. Зависимость степени извлечения молибдена (а) и ванадия (б) от скорости фильтрации при выщелачивании ЗО растворами 20 г/л NaHCO_3 .

Повышение скорости фильтрации приводит к увеличению степени извлечения ванадия, но не оказывает заметного влияния на извлечение молибдена.

Таким образом, при использовании водных растворов NaHCO_3 , как и в случае Na_2CO_3 , происходит селективное извлечение молибдена и ванадия. Максимально достигнутое извлечение данных металлов в раствор в условиях проведенных тестов по фильтрационному выщелачиванию составило 35-40 % и 10-15 % соответственно. Извлечение Со в данных системах составило порядка 7 %, извлечение же других металлов не превышало 1 %.

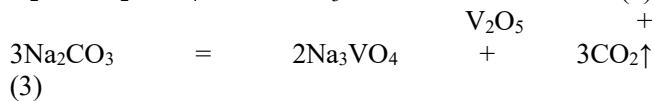
Содержание молибдена в коксозольных остатках близко к его содержанию в рудах некоторых молибденовых месторождений. Молибден в коксозольных остатках, преимущественно, связан с сульфидами (молибденит). При окислительном обжиге происходит окисление Mo(IV) до Mo(VI) с образованием MoO_3 :



также происходит выжигание кокса, что в значительной степени повышает эффективность гидрометаллургических приемов при переработке ЗО. Ванадий в ЗО может находиться в составе различных минералов, в частности фольбортита, образующего как хорошо сформированные кристаллы, так и войлокоподобные агрегаты.

Извлечение молибдена и ванадия из ЗО в растворы Na_2CO_3 связано с образованием растворимых в карбонатных средах молибдата натрия (Na_2MoO_4) и ортованадата натрия (Na_3VO_4). Условно,

выщелачивание молибдена и ванадия из ЗО водными растворами Na_2CO_3 может быть выражено следующими уравнениями химических реакций:



Из продуктивных растворов КВ ЗО молибден и ванадий могут быть извлечены и сконцентрированы методом ионного обмена с использованием селективных синтетических анионообменных смол. В конечном итоге, финальными химическими соединениями являются молибдат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ и ванадат аммония (NH_4VO_3) являющиеся товарными продуктами или из которых, при прокаливании, могут быть получены триоксид молибдена (MoO_3) и пентаоксид диванадия (V_2O_5) соответственно.

Заключение

В работе показана возможность извлечения молибдена и ванадия из зольных остатков переработки органоминерального сырья водными растворами карбоната и бикарбоната натрия в фильтрационном режиме. Извлечение молибдена и ванадия при использовании 20-100 г/л растворов Na_2CO_3 – 35% и 15% соответственно, а при использовании 20-100 г/л растворов NaHCO_3 – 35% и 15% соответственно. Для повышения степени извлечения молибдена и ванадия при карбонатном выщелачивании ЗО требуется разработка способов интенсификации процесса, протекающего в диффузионной области.

Выполнено в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030»

Список литературы

1. Маремяз Э.Я. Состояние вопроса о возможностях использования эстонских дикионемовых сланцев в народном хозяйстве / Э.Я. Маремяз / Горючие сланцы. 1988. Т. 5. № 4. С. 407-418.
2. Холиков А.Б. Технология извлечения полезных компонентов из горючих сланцев месторождения Актау / А.Б. Холиков, М.Ш. Ахмедов, И.М. Алматы / Вестник геонаук. 2023. 3(339). С. 42-47. DOI: 10.19110/geov.2023.3.4
3. Almatov I.M. Ogl. Results of Sulfuric Acid Leaching of Ash from Oil Shale from Aktau Deposit / I.M. Almatov / International Journal of Trend in Scientific Research and Development, Volume-5 Issue-1, 2020, pp.1187-1190.
4. Sagdiyeva M.G. Hydrometallurgical beneficiation of oil shale in Aktau deposit / M.G. Sagdiyeva, I.M. Almatov, F.A. Badalov, I.S. Nurmuxamedov. / Innovations in technology and science education, 2023, Vol. 2, Iss. 17, pp. 148-156.

УДК 66.021.3

Фекличев А.Д., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

Сернокислотное выщелачивание ванадия и молибдена из отходов переработки органоминерального сырья

Фекличев Андрей Дмитриевич – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, funwolf2@gmail.com;

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

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

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье обсуждены результаты по извлечению молибдена и ванадия из зольных остатков переработки органоминерального сырья. Рассмотрено применение серной кислоты, в качестве выщелачивающего реагента. Представлены данные по влиянию температур и концентрации выщелачивающего реагента на извлечение ванадия и молибдена в раствор при моделировании процесса кучного выщелачивания в лабораторном масштабе. Показана возможность извлечения молибдена и ванадия на уровне 60 и 35 % соответственно.

Ключевые слова: техногенные отходы, молибден, ванадий, кучное выщелачивание.

Sulfuric acid leaching of vanadium and molybdenum from organomineral raw materials processing waste

Feklichev A.D., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

The article discusses the results of the extraction of molybdenum and vanadium from the ash residues of organomineral raw materials processing. The use of sulfuric acid as a leaching reagent is considered. Data on the effect of temperatures and concentration of the leaching reagent on the extraction of vanadium and molybdenum into solution during modeling of the heap leaching process on a laboratory scale are presented. The possibility of extraction of molybdenum and vanadium at the level of 60 and 35%, respectively, is shown.

Keywords: man-made waste, molybdenum, vanadium, heap leaching.

Введение

Способы гидрометаллургической переработки диктионемовых сланцев с извлечением урана, молибдена, ванадия и других элементов были разработаны в 1970-е гг. ВНИИХТом, ВИМСом и др. Наиболее эффективной является комплексная схема переработки диктионемовых сланцев, разработанная Институтом химии и Институтом химической и биологической физики АН ЭССР. Эта технология ориентирована на полную утилизацию сланцев: органического вещества, серы, редких и рассеянных элементов, алюминия, железа и других элементов [1]. Задачи комплексного использования черных сланцев в качестве энерготехнологического и металлоносного сырья решались в 1980-е гг. [2]. Из многочисленных изученных в ИХ вариантов гидрометаллургического извлечения металлов из сланцев технологически наиболее перспективным оказался сернокислотный способ, основанный на разложении зольного остатка (ЗО) серной кислотой. Сернокислотный способ переработки ЗО может быть оправдан только при условии комплексной утилизации, когда вся минеральная основа перерабатывается в ликвидные продукты.

В настоящее время актуальным является продолжение разработки и адаптация под различные типы сланцев современных экономически рентабельных и конкурентоспособных технологических способов комплексного извлечения всех полезных компонентов. Необходим совершенно

новый подход к этой сложной проблеме, который позволил бы разработать экономически и экологически оправданные технологические решения.

Цель данного исследования – изучение влияния параметров кучного сернокислотного выщелачивания в лабораторных условиях на степень извлечения ванадия и молибдена из зольных остатков.

Экспериментальная часть

В работе использовали пробы ЗО, содержащие 1240 гМо/т и 724 гV/т. Основными минеральными фазами являлись безводный сульфат кальция (JCPDS 74-1782), кварц (JCPDS 83-2466), альбит (JCPDS 89-6426), гематит (JCPDS 13-0534).

Определение концентрации целевых элементов растворах проводили методом ИСП-МС на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

При лабораторном моделировании КВ, для извлечения ванадия и молибдена из твердой фазы в режиме фильтрационного выщелачивания, использовали водные растворы H₂SO₄ с концентрацией 100, 20 и 10 г/л. Скорость фильтрации выщелачивающего раствора составляла 3,2 мл/мин (200 мл/ч), что соответствовало одному колоночному объему (к.о.) в час, а также 0,5 и 0,2 к.о./ч. Суммарно через один к.о. воздушно-сухой пробы ЗО фракции – 2+1 мм в каждом эксперименте пропускали десять к.о. выщелачивающего раствора общим объемом 2000 мл.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены зависимости степени извлечения (α) целевых металлов в водную фазу от объема пропущенного раствора H_2SO_4 . При пропускании 10 колоночных объемов (2 л) сернокислотного раствора (100 г/л) извлечение молибдена составило 50–55%, а ванадия – 20–25%. Ступенчатый вид кривых обусловлен перерывами в эксперименте (на ночное время), в течение которых ЗО оставались в контакте с выщелачивающим раствором (12 часов).

Снижение скорости фильтрации (v) раствора H_2SO_4 (100 г/л) с 1 до 0,5 к.о./ч привело к увеличению извлечения молибдена с 45–50% до 60–65%, а ванадия – с 25–30% до 35% (рис. 2). Наибольшая степень извлечения металлов наблюдалась при скорости фильтрации 0,2–0,5 к.о./ч.

Повышение температуры раствора H_2SO_4 (20 г/л) с 15 до 50°C приводило к незначительному повышению степени извлечения целевых металлов (рис. 3).

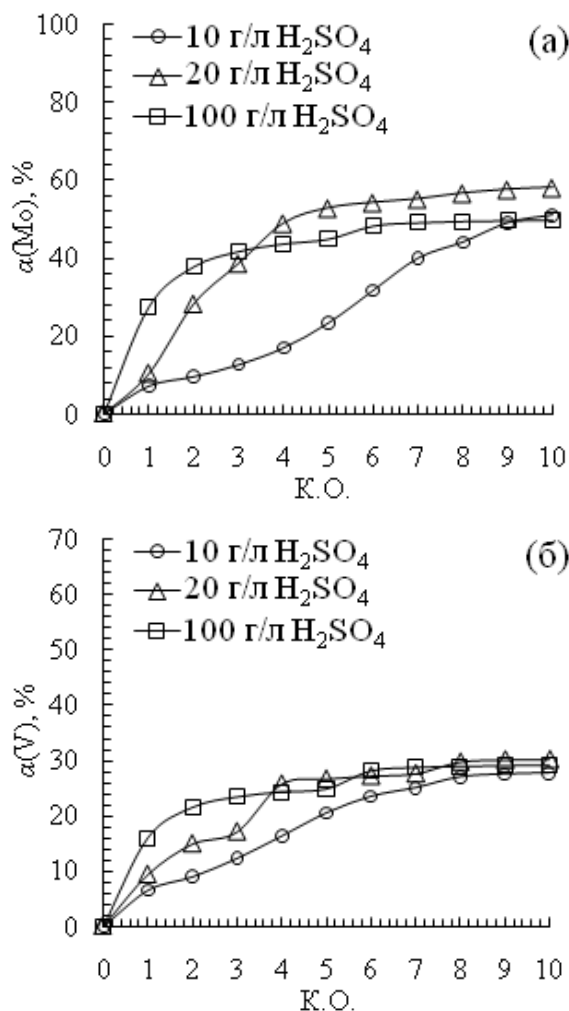


Рис. 1. Извлечение (по нарастанию) молибдена (а) и ванадия (б) при выщелачивании растворами H_2SO_4 из ЗО при $v = 1$ к.о./ч и 20–25°C.

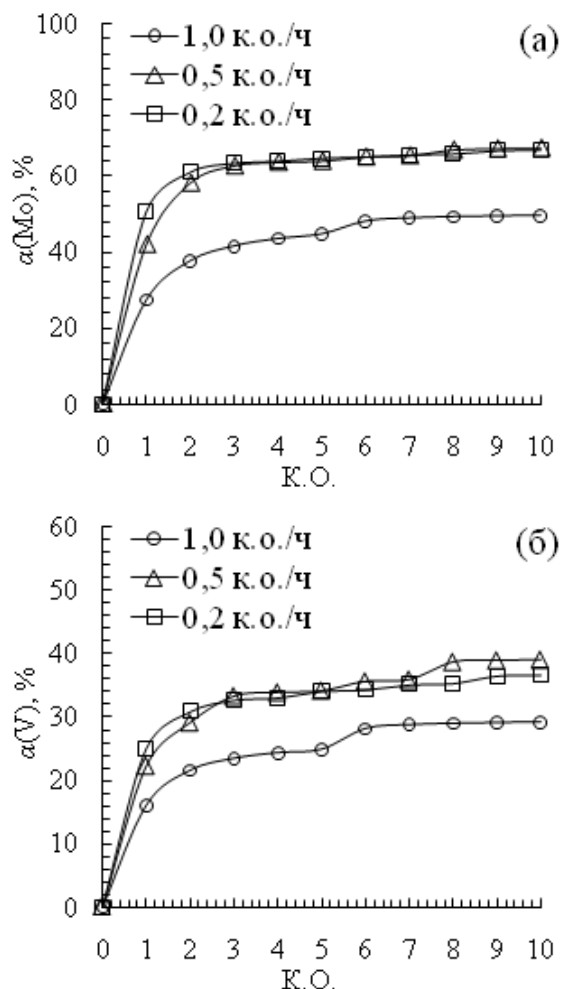


Рис. 2. Извлечение (по нарастанию) молибдена (а) и ванадия (б) от скорости фильтрации при выщелачивании раствором 100 г/л H_2SO_4 из ЗО, 20–25°C.

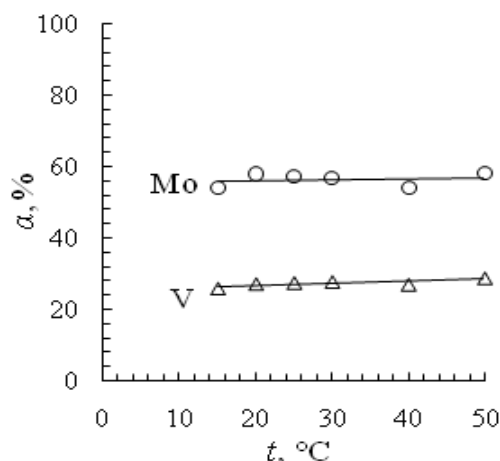


Рис. 3. Зависимость извлечения молибдена и ванадия от температуры раствора 20 г/л H_2SO_4 при фильтрационном выщелачивании десятию к.о., $v = 1,0$ к.о./ч.

Повышение извлечения молибдена и ванадия при увеличении температуры с 15 до 50°C, в случае выщелачивания десятию к.о. раствора 20 г/л H_2SO_4 при $v = 1,0$ к.о./ч, составило: молибдена с 50–55 до 55–60%, ванадия с 25–27 до 29–30%.

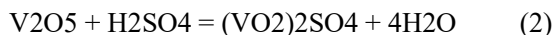
Высокие концентрации молибдена и ванадия играют важную роль в определении промышленной ценности месторождений. Совместная добыча этих ценных металлов существенно повышает экономическую эффективность процесса извлечения органоминерального сырья и обработки коксозольного остатка после пиролиза. Для эффективного извлечения молибдена и ванадия из коксозольного остатка, необходима стадия предварительная стадия окислительного обжига для окисления сульфидных минералов и перевода целевых металлов в высшие валентные состояния. В условиях окислительного обжига происходит окисление Mo(IV) в составе MoS₂ до Mo(VI) с образованием MoO₃:



также происходит выжигание кокса, что в значительной степени повышает эффективность гидрометаллургических приемов при переработке ЗО.

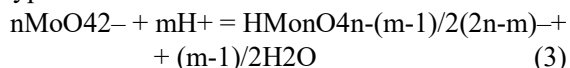
Ванадий в ЗО может находиться в составе различных минералов, в частности фольборгита, образующего как хорошо сформированные кристаллы, так и войлокоподобные агрегаты.

В случае сернокислотного выщелачивания извлечение ванадия из ЗО в раствор может быть описано следующим уравнением химической реакции:



В зависимости от pH и концентрации ванадия(V) в сернокислых растворах могут присутствовать VO²⁺ и H₂V₁₀O₂₈⁴⁻.

При сернокислотном выщелачивании молибдена происходит поликонденсация с образованием различных полианионов, которую можно описать общим уравнением:



Состав полимерных ионов молибдена и количественные соотношения между ними в существенной мере зависят от степени кислотности (или протонизации), то есть числа протонов, вступивших во взаимодействие с одним анионом MoO₄²⁻, а также от концентрации, ионной силы раствора и других факторов.

Из продуктивных растворов молибден и ванадий могут быть извлечены и сконцентрированы методом ионного обмена с использованием селективных синтетических анионообменных смол. В конечном итоге, финальными химическими соединениями являются молибдат аммония ((NH₄)₂MoO₄·2H₂O) и ванадат аммония (NH₄VO₃) являющиеся товарными продуктами или из которых, при прокаливании, могут быть получены триоксид молибдена (MoO₃) и пентаоксид диванадия (V₂O₅) соответственно.

Заключение

В работе показана возможность извлечения молибдена и ванадия из зольных остатков переработки органоминерального сырья водными растворами серной кислоты в фильтрационном режиме. Извлечение молибдена и ванадия при использовании 20-100 г/л растворов H₂SO₄ составило 65% и 35% соответственно.

Наиболее перспективным вариантом извлечения ванадия и молибдена из ЗО является сернокислотное выщелачивание. Важным фактором, влияющим на снижение скорости сернокислотного выщелачивания и извлечение молибдена и ванадия в жидкую фазу, является диффузионное сопротивление, возникающее в результате образования и отложения вторичной фазы двуводного сульфата кальция на поверхности и в порах выщелачиваемого материала (кольматация порового пространства продуктами разложения минеральных фаз). В результате образования вторичных осадков продуктов выщелачивания, процесс переходит в диффузионную область и лимитируется внутренней диффузией реагентов и растворимых продуктов химической реакции. Для повышения эффективности сернокислотного выщелачивания ценных металлов из ЗО могут быть предложены варианты предварительной сульфатизации ЗО с последующим водным агитационным выщелачиванием. Организация стадии сульфатизации ЗО позволит повысить извлечение ценных металлов, получать концентрированные металлсодержащие сернокислые растворы, а также организовать альтернативную схему перколяционного выщелачивания. Продукты сульфатизации и кеки сернокислотного выщелачивания ЗО, содержащие кремнезем и гипс представляют собой исходное сырье для изготовления клинкера или гипсовых вяжущих, т.е. могут найти применение в производстве строительных материалов.

*Работа выполнена при поддержке программы
Приоритет - 2030*

Список литературы

1. Маремяз Э.Я. Состояние вопроса о возможностях использования эстонских дикинонемовых сланцев в народном хозяйстве / Э.Я. Маремяз // Горючие сланцы. 1988. Т. 5. № 4. С. 407-418.
2. Наумов Б.Е. Рений и другие редкие и рассеянные металлы в горючих сланцах Прибалтики и в медномолибденовых рудах Средней Азии как ценный природный ресурс/Труды Института экономики и управления. Таллин: СИЭУ, 2006. Вып. 4. С. 125 – 145.

УДК 542.61

Фешукова А.А., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.

Разделение эрбия и гольмия экстракцией из слабокислых нитратных растворов синергетной смесью нитрат метилтриоктиламмония – аммонийная соль неodeкановой кислоты

Фешукова Александра Андреевна – студент VI курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; afeshukova2001@gmail.com;

Королева Елена Олеговна – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; Бояринцева Екатерина Валерьевна – заведующий лабораторией, старший преподаватель кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

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

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Представлены результаты исследования экстракционного извлечения и разделения тяжелых редкоземельных элементов (гольмия и эрбия) из индивидуальных и смешанных нитратных водных растворов с низким содержанием азотной кислоты в изомолярную смесь 0,8 М нитрат метилтриоктиламмония – 0,2 М аммонийная соль неodeкановой кислоты.**Ключевые слова: жидкостная экстракция, эрбий, гольмий, синергетный эффект, нитрат метилтриоктиламмония, аммонийная соль неodeкановой кислоты.***Separation of erbium and holmium by solvent extraction from weakly acidic nitrate solutions with mixture methyltri-n-octylammonium nitrate – versatic acid ammonium salt**

Feshukova A.A., Koroleva E.O., Boyarintseva E.V., Stepanov S.I.

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

*In article presents results of a study of the solvent extraction and separation heavy rare earth elements (holmium and erbium) from individual and mixed nitrate aqueous solutions with a low concentration of nitric acid into isomolar mixture of 0.8 M methyltriocetylammmonium nitrate – 0.2 M ammonium salt of neodecanoic acid.**Key words: solvent extraction, erbium, holmium, synergistic effect, methyltri-n-octylammonium nitrate, versatic acid ammonium salt.***Введение**

Одна из основных проблем, возникающих при производстве редкоземельных металлов, заключается в сложности их разделения. Существующие технологии разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) занимают много времени, недешевы и используют относительно токсичные материалы. Поэтому одной из задач, стоящих перед учеными, является поиск недорогих, быстрых и безопасных способов разделения РЗЭ [1]. Экстракция является наиболее эффективным и селективным процессом, который обычно осуществляют с помощью противоточных экстракционных каскадов. Для среднетяжелой группы РЗЭ, включающей 7 из 14 лантаноидов и иттрий, проводят разделение по линии Ho/Er, разграничивающей соответствующие тетрады: Gd, Tb, Dy, Ho и Er, Tm, Yb, Lu [2].

Трет-карбоновая кислота C10, называемая неodeкановой (CAS 26896-20-8) являющаяся представителем катионообменных экстрагентов, применяемым в экстракционной технологии РЗЭ, чаще используется при фракционировании РЗЭ на три группы, а именно легкие (La–Sm), средние (Eu–Tb) и тяжелые (Dy–Lu). Сильное влияние на извлечение целевого компонента протонов водорода, выделившихся в рафинат в результате реакции экстракции металла в кислый экстрагент, можно избежать, если перед стадией экстракции карбоновую кислоту перевести в формы натриевой или аммониевой соли. Однако следует избегать высокой

загрузки органической фазы нейтрализующими агентами, так как в противном случае амфифильная молекула становится более гидрофильной и образует микроскопические агрегаты, типичные для систем поверхностно-активных веществ [3].

Применение смеси соли карбоновой кислоты с солями ЧАО позволяет избавиться от третьей фазы, образующейся при экстракции РЗЭ индивидуальной солью карбоновой кислоты вследствие гидролитических процессов, а также дает возможность снизить количество ступеней экстракционного каскада за счёт увеличения значений коэффициентов разделения соседних тяжелых РЗЭ (ТРЗЭ) при использовании указанных синергетных смесей.

Методическая часть

В работе были использованы оксиды гольмия (ТУ 48-4-192-72, Ho₂O₃) и эрбия (ТУ 48-4-524-90, Er₂O₃) квалификации «х.ч.»; водный раствор NH₄OH, квалификации «х.ч.»; NaOH квалификации «х.ч.», трилон Б – фиксанал. Кислоты: HNO₃, CH₃COOH квалификации «х.ч.» и HCl – фиксанал, индикатор ксиленоловый оранжевый квалификации «ч.д.а». В качестве экстрагентов использовали неodeкановую кислоту (НК), техническую аммонийную соль неodeкановой кислоты (АС-НК) и технический нитрат метилтри-н-октиламмония (ТОМАН или нитрат МТОА) общей формулы: (C₈H₁₇)₃CH₃NNO₃ чистотой ~ 85 %, синтезированные на кафедре ТРЭН в РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также их смеси. АС-

НК представляет собой нейтрализованную НК водным раствором аммиака на 40 % от ёмкости экстрагента. В качестве разбавителя в работе использовался толуол.

Концентрацию исходной карбоновой кислоты определяли методом потенциометрического титрования с NaOH, а её аммонийной соли с HCl. Концентрацию ТОМАН в исходном экстрагенте устанавливали по содержанию R_4N^+ групп.

Экстракцию эрбия и гольмия проводили из их индивидуальных и смешанных азотнокислых растворов в пластиковых пробирках при интенсивном перемешивании в течение 15 мин и комнатной температуре. Соотношение объёмов фаз (О:В) составляло 1:1, изменение объёмов фаз в процессе экстракции не наблюдалось. После расслаивания фаз отбирали аликвоту рафинатов экстракции и анализировали на содержание в них ТРЗЭ. Концентрацию металлов менее 1 г/л определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо-I, а более 5 г/л комплексонометрическим титрованием трилоном Б в присутствии ксиленолового оранжевого. Концентрацию РЗЭ в органических растворах рассчитывали согласно материальному балансу.

Относительная погрешность определения концентрации РЗЭ в исходных и равновесных водных азотнокислых растворах (титрование трёх параллельных) методом комплексонометрического титрования при доверительной вероятности 95% не превышала 5 %, для фотометрии не более 7 % [4-6].

Экспериментальная часть

Экспериментально получены изотермы экстракции нитрата эрбия и нитрата гольмия из индивидуальных азотнокислых растворов, в широкой области изменения концентрации лантаноида синергетной смесью 0,2М АС-НК – 0,8М ТОМАН в толуоле, рис. 1 (а, б).

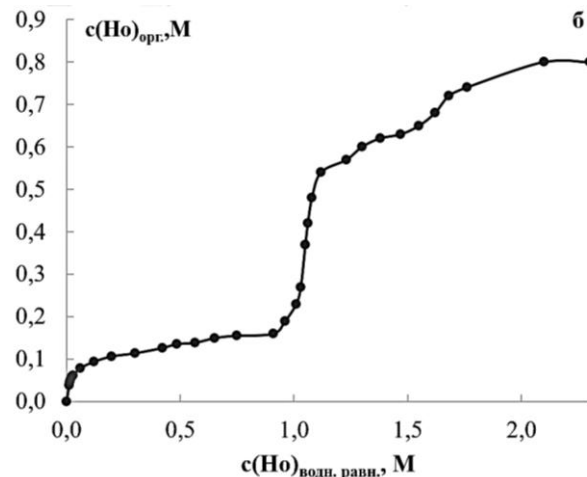
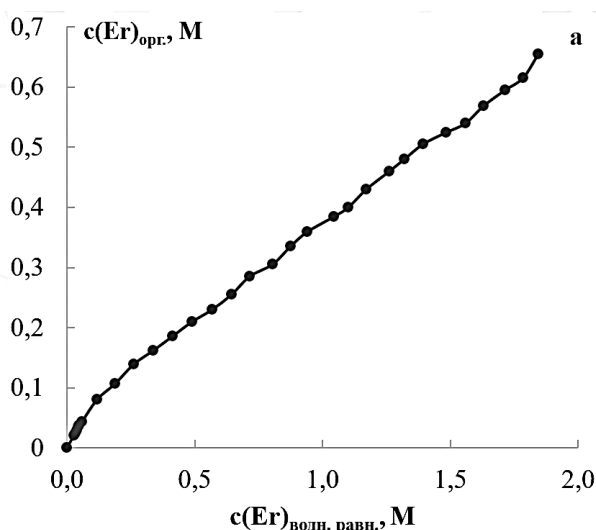
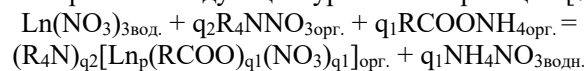


Рис.1. Изотермы экстракции $Er(NO_3)_3$ (а) и $Ho(NO_3)_3$ (б) смесью 0,2М АС-НК – 0,8М ТОМАН в толуоле

Изотерма экстракции Ег смесью экстрагентов данного состава характеризуется крутым подъемом вверх без выхода на плато, что указывает на отсутствие насыщения органической фазы при концентрациях Ег в водной равновесной фазе до 1,9 М. В то же время изотерма экстракции Но имеет S-образный вид с промежуточным участком насыщения. Второй участок насыщения соответствует более высокой концентрации металла в органической фазе по сравнению с Ег, для которого изотерма линейна начиная с концентрации Ег в рафинате 0,1 М.

По экспериментально определенным содержаниям Ег и Но в органической фазе были проведены расчеты мольных отношений $Ln:AC-NK:ТОМАН$, что позволило предположить следующие составы экстрагируемых смешанных комплексов: для Ег в максимуме концентрации в водной равновесной фазе – $R_4N[Er(NO_3)(RCOO)_3]$. Для Но в максимуме концентрации в водной равновесной фазе – $R_4N[Ho(NO_3)(RCOO)_3]$; на 1-ом участке изотермы $(R_4N)_6[Ho(NO_3)_5(RCOO)_4]$; на 2-ом участке изотермы $(R_4N)_2[Ho(NO_3)(RCOO)_4]$, $(R_4N)_3[Ho(NO_3)_2(RCOO)_4]$, где R_4N – четвертичный аммониевый катион ТОМАН, а $RCOO^-$ – анион АС-НК. Образование этих смешанных комплексов может быть отражено следующим уравнением реакции [7]:



В соответствии с записанным уравнением реакции процесс образования смешанного комплекса Ег и Но с экстрагентами смеси сопровождается обменной реакцией Ln^+ на NH_4^+ с распределением в равновесный водный раствор эквивалентного количества нитрата аммония. В результате в процессе экстракции исходный бинарный водный раствор $Ln(NO_3)_3$ переходит в равновесный трехкомпонентный смешанный водный раствор $Ln(NO_3)_3$ и NH_4NO_3 .

Полученные результаты коррелируют с данными, рассмотренными в статье [8], где при экстракции в изучаемые изомольярные смеси из азотнокислых растворов с содержанием азотной кислоты в 0,05М,

для Er синергетный эффект ещё присутствует, а для Ho уже наблюдается антагонистический эффект.

С целью изучения возможности разделения Er и Ho синергетной смесью экстрагентов 0,2 М АС-НК – 0,8 М ТОМАН была проведена экстракция из смешанных растворов при различном соотношении металлов. Экстракцию проводили смесью экстрагентов состава, отвечающего наибольшему коэффициенту разделения при экстракции из индивидуальных водных растворов. Результаты экстракции представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1. Разделение Ho и Er при экстракции смесью 0,2 М АС-НК – 0,8 М ТОМАН в толуоле

Er:Ho	D(Er)	D(Ho)	β
3:1	0,43	0,75	1,7
2:1	0,37	0,41	1,1
1:1	0,31	0,34	1,1
1:2	0,22	0,26	1,2
1:3	0,07	0,23	3,3

Er:Ho – соотношение эрбия и гольмия в исходном водном растворе

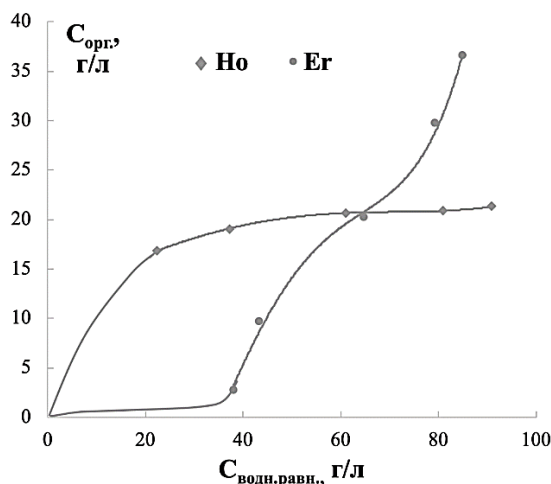


Рис. 2. Экстракция Ho и Er из нитратных растворов смесью 0,2 М АС-НК – 0,8 М ТОМАН в толуоле при совместном присутствии, $C(\text{HNO}_3) = 0,05 \text{ М}$

Установлено, что смесь экстрагентов состава 0,2 М АС-НК – 0,8 М ТОМАН позволяет проводить разделение рассматриваемых двух металлов из азотнокислых растворов с низким содержанием азотной кислоты.

Заключение

Экспериментально получены изотермы экстракции нитратов Ho и Er в широкой области изменения их концентраций в водной фазе, содержащей 0,05 М HNO_3 , синергетной смесью 0,8 М ТОМАН – 0,2 М АС-НК в толуоле при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Показано, что изотерма экстракции нитрата Ho имеет промежуточное плато насыщения, которое обусловлено изменением состава экстрагируемых комплексов. Установлен следующий порядок экстракции изученных элементов: $\text{Ho} > \text{Er}$ на начальном и среднем участке изотерм и $\text{Er} > \text{Ho}$ при насыщении экстрагента.

Работа выполнена при поддержке программы
Приоритет - 2030

Список литературы

1. Zhou B., Li, Z., Chen, C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies / Minerals. 2017. V. 11. №7. P. 203.
2. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлургиздат, 2018. 732 с.
3. Paatero E., Sjöblom J. Phase behaviour in metal extraction systems/Hydrometallurgy. 1990. V. 25. P. 231–256.
4. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
5. Сергиевский В.В., Очкин А.В., Ягодин Г.А. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 400 с.
6. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 432 с.
7. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. 347 с.
8. Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Синергетная экстракция эрбия и гольмия из нитратных растворов смесями ТОМАН – аммониевая соль неodeкановой кислоты в толуоле/Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 9(271). С. 25–29.

УДК 544.332.2

Фролова С.И., Борисов М.Д., Иванов П.И., Хорошилов А.В.

Энтальпия растворения трихлорида бора в перфтордекалине

Фролова София Игоревна – аспирант 2 курса ИМСЭН-ИФХ; frolowasof@yandex.ru

Борисов Максим Дмитриевич – аспирант 2 курса ИМСЭН-ИФХ; mr163@mail.ru

Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; freman.doc@mail.ru

Хорошилов А.В. – к.х.н., доцент кафедры, директор ЦКП им. Д.И. Менделеева; avkhor@inbox.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»;

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье описывается установка по насыщению перфтордекалина трихлоридом бора BCl_3 . Представлены результаты экспериментального определения растворимости газообразного BCl_3 в перфтордекалине. Измерения выполнены в интервале температуры $(278 \div 303) \text{ K}$ при атмосферном давлении. Значение растворимости составило $0,090 \pm 0,007$ до $0,94 \pm 0,02$ мол. доли. Рассчитаны значения энтальпии растворения трихлорида бора в перфтордекалине.

Ключевые слова: перфтордекалин, трихлорид бора, растворимость газа, термодинамические функции, энтальпия растворения

Enthalpy of dissolution of boron trichloride in perfluorodecalin

Frolova S.I., Borisov M.D., Ivanov P.I., Khoroshilov A.V.

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

The article describes an installation for saturating perfluorodecalin with boron trichloride BCl_3 . The results of experimental determination of the solubility of gaseous BCl_3 in perfluorodecalin are presented. The measurements were performed in the temperature range $(278 \div 303) \text{ K}$ at atmospheric pressure. The solubility value was 0.090 ± 0.007 to 0.94 ± 0.02 mole fractions. The enthalpy of dissolution of boron trichloride in perfluorodecalin was calculated.

Key words: perfluorodecalin, boron trichloride, gas solubility, thermodynamic functions, enthalpy of solution

Введение

Жидкие перфторированные вещества характеризуются инертностью и стабильностью, не смешиваются с водными и большинством других сред, и кроме того, обладают высокой растворимостью газов (O_2 и CO_2). Перечисленные характеристики вызвали большой интерес в химии, биологии и медицине. Также известно, что галогениды бора (BCl_3 - трихлорид бора, BF_3 - трифторид бора) используют в процессах разделения изотопов бора: ^{10}B и ^{11}B . При стандартных условиях галогениды бора – тяжелые бесцветные газы, ядовитые и реакционноспособные, а органических соединений, инертных к галогенидам бора, а также к конструкционным материалам, известно ограниченное число. В связи с перечисленными фактами, интересно исследование по насыщению трихлоридом бора (ТХБ) перфтордекалина (ПФД), который помимо вышеперечисленных достоинств, возможно мог бы использоваться как способ хранения и транспортировки газообразных галогенидов бора без деградации жидкости. Работа посвящена определению растворимости x , мольная доля, растворенного BCl_3 в ПФД и определению энтальпии растворения газа.

Экспериментальная часть**Подготовка перфтордекалина**

Перед насыщением трихлоридом бора необходима подготовка перфтордекалина для предотвращения нежелательных реакций. Исходный растворитель осушают с использованием силикагеля при контакте веществ в течении суток. Содержание воды в растворителе до и после осушки контролируется методом Фишера с использованием

автоматического титратора «Эксперт 007». Количество воды в исходном ПФД с учетом обработки данных составляет $w_{\text{ср}} + \Delta w = 0,08_8 \pm 0,03_1 \%$ мас. Количество воды после осушки ПФД составляет $w_{\text{ср}} + \Delta w = 0,016_6 \pm 0,004_0 \%$ мас. После чего ПФД заливают в ячейку (рис.1) для дегазации воздуха с примесями газов, которые могут быть растворены в исходном перфтордекалине.

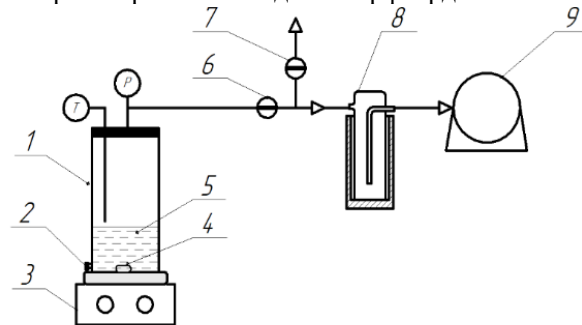


Рис.1. Схема установки для дегазации ПФД

1 – ячейка для дегазации; 2 – септа для отбора ПФД; 3 – магнитная мешалка; 4 – якорь магнитной мешалки; 5 – перфтордекалин; 6 – кран 1 на ячейку; 7 – кран 2 на атмосферу; 8 – ловушка в сосуде Дьюара; 9 – мембранный насос.

Условия растворения трихлорида бора в перфтордекалине

В исследовании использовали перфтордекалин $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ чистотой 96% (эквимольная смесь цис- и транс-изомеров перфтордекалина) и трихлорид бора чистотой 99,999%.

Эксперимент проводился насыщением дегазированного перфтордекалина ТХБ путем

барботаж в склянке Дрекслея с помощью установки на рис. 2. Насыщение проводилось в диапазоне температуры от 5 до 30 °С. Температура контролировалась с помощью термпар и аналогового цифрового преобразователя. Время насыщения – не более 2 часов.

Насыщение перфтордекалина трихлоридом бора при термостатировании ячейки

Для изучения растворимости трихлорида бора в ПФД была использована установка, схема которой показана на рис. 2. Используемая установка аналогична применявшимся ранее [1,2].

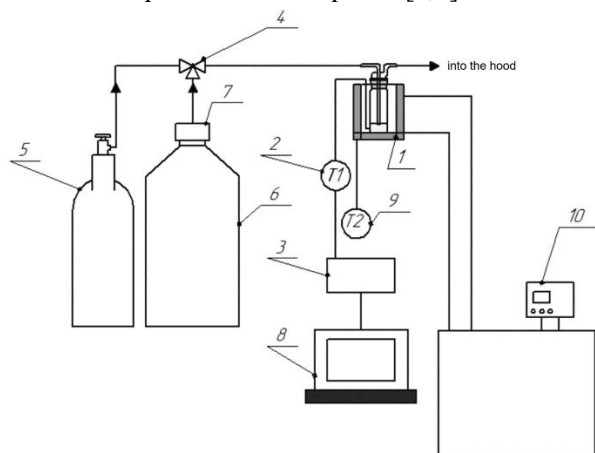


Рис.2. Схема установки для определения растворимости ТХБ в ПФД при термостатировании ячейки

1 – склянка Дрекслея с растворителем в термостатируемом стакане; 2 – термпара, присоединенная к нижней части склянки Дрекслея; 3 – аналоговый цифровой преобразователь; 4 – трехходовой вентиль; 5 – баллон с ТХБ; 6 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 7 – «голова» кипятильника; 8 – компьютер; 9 – термпара, присоединенная к стакану с теплоносителем; 10 – криостат.

Проведение процесса насыщения

1) Дегазированный растворитель заливается в склянку Дрекслея, которая далее закрывается сама на себя с помощью ПВХ-трубок, переходника и фума для предотвращения попадания паров воды из воздуха. Собранная ячейка взвешивается.

2) Включается термостат с заданной температурой термостатирования.

3) При достижении в термостатируемом стакане заданной температуры, в него опускается склянка

Дрекслея и подсоединяется с помощью трехходового крана к сосуду Дьюара для продувки паров воды, которые могли образоваться в связи случайной негерметичностью ячейки.

4) В течение 20 мин продувается коммуникация «баллон с ТХБ – склянка Дрекслея». Продувка осуществляется сухим азотом, полученным испарением жидкого N₂ в сосуде Дьюара.

5) Подсоединяется датчик температуры к нижней части склянки Дрекслея (или ко дну). После тщательной продувки коммуникации проводится насыщение перфтордекалина трихлоридом бора. При достижении показателя исходной температуры, определяемой по термопаре, эксперимент завершается.

6) По окончании насыщения, закрываем баллон с трихлоридом бора, замыкаем ячейку сама на себя. Важен момент, когда ячейка закрыта сама на себя после насыщения, трубки должны быть направлены строго вниз по причине каталитического действия BCl₃ на ПВХ-трубки. Образованные вещества могут попасть в жидкость и стать источником дополнительных реакций, при которых жидкая фаза приобретает коричневое или черное окрашивание.

7) Взвешивается ячейка после насыщения. Привес после насыщения – масса трихлорида бора, растворенная в органическом растворителе. Определяется молярное отношение моль BCl₃/моль растворителя.

Результаты определения растворимости трихлорида бора в перфтордекалине

Значение молярного отношения определяется по уравнению r (моль BCl₃/моль ПФД) (1), а массовое отношение ω (г BCl₃/г ПФД) – по уравнению (2)

$$r = \left(\frac{m_G}{M_G} \right) \cdot \left(\frac{M_{\text{ПФД}}}{m_{\text{ПФД}}} \right), \quad (1)$$

$$r = \left(\frac{m_G}{m_{\text{ПФД}}} \right), \quad (2)$$

где, m_G и $m_{\text{ПФД}}$ – массы газа и ПФД, соответственно; M_G и $M_{\text{ПФД}}$ – молярные массы, соответственно; и растворимость BCl₃ в ПФД, выраженная мольной долей по формуле (3):

$$x = \frac{n_G}{n_G + n_{\text{ПФД}}}, \quad (3)$$

n_G и $n_{\text{ПФД}}$ – количество моль газа и ПФД, соответственно.

Полученные результаты

Таблица 1. Результаты определения молярного и массового соотношений BCl₃ в перфтордекалине

Температура насыщения, t, °С	Массовое отношение, w , г ТХБ/г ПФД	Молярное отношение, r , моль ТХБ/моль ПФД	Молярная доля, моль ТХБ/(моль ПФД + моль ТХБ)
30,2 ± 0,4	0,025 ± 0,001	0,099 ± 0,007	0,090 ± 0,007
21,8 ± 0,2	0,1633 ± 0,0001	0,6439 ± 0,0005	0,3917 ± 0,0005
15,0 ± 0,2	0,441 ± 0,001	1,738 ± 0,003	0,635 ± 0,003
12,1 ± 0,2	0,777 ± 0,001	3,024 ± 0,004	0,752 ± 0,004
5,1 ± 0,3	4,081 ± 0,006	16,09 ± 0,02	0,94 ± 0,02

Исходя из данных таблицы при изменении температуры в относительно небольшом интервале ее значений, наблюдается резкое увеличение растворимости ТХБ в ПФД, что видно по значениям мольного отношения. Это явление, скорее всего, объясняется конденсацией трихлорида бора, нормальная температура которого равна 12,5 °С. В целом, зависимость, наиболее полно характеризующая растворимость, представлена ниже уравнением (4).

Зависимость мольного отношения от температуры в диапазоне (5 – 30) °С можно описать уравнением в координатах $\ln r - 1/T$:

$$\ln r = \frac{(16592 \pm 2300)}{T} - (56,9 \pm 7,9) \quad (4)$$

Термодинамические функции

Проведена оценка значений теплового эффекта на примере 2-х экспериментальных точек в изучаемом диапазоне температуры. При выполнении расчетов приняты допущения:

- потери в окружающую среду отсутствуют $Q_{\text{потери в окр.ср.}} = 0$;
- в жидкости и в газе отсутствует градиент температуры,
- теплоемкость трихлорида бора в растворе (в ПФД) равна теплоемкости жидкого ТХБ
- теплоемкость ПФД в растворе равна теплоемкости жидкого ПФД

$$\Delta H_{\text{растворения}} = Q_{\text{ПФД}} + Q_{\text{ТХБ}} - Q_{\text{потери в окр.ср.}} = [m_{\text{ПФД}} \cdot c_{\text{ПФД}} \cdot (t_{\text{макс}} - t_{\text{исходн}}) + m_{\text{ТХБ}} \cdot c_{\text{ТХБ}} \cdot (t_{\text{макс}} - t_{\text{исходн}})] \cdot m_{\text{привес}} / M_{\text{ТХБ}} \quad (5)$$

Несмотря на принятые допущения и приближенную оценку, числовые значения $\Delta H_{\text{растворения}}$ оказались одного порядка, находясь в интервале $-(4 \div 5,5)$ кДж/моль ТХБ.

Помимо процесса растворения может иметь место образование молекулярного комплекса между ТХБ и ПФД

Энтальпия образования вероятных молекулярных комплексов

Допуская образование комплексного соединения $\text{BCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{F}_{18(\text{ж})}$, может быть найдена его энтальпия образования, исходя из уравнения Вант-Гоффа.

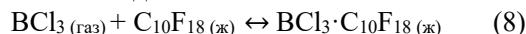
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad)$$

где K_p – константа равновесия реакции образования комплексного соединения $\text{BCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{F}_{18(\text{ж})}$, ΔH – энтальпия образования ($\Delta H_{\text{обр}}$).

В иной форме

$$\frac{d \ln K_p}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (7)$$

Полагая, что реакция образования комплексного соединения имеет вид



значение константы равновесия K_p можно найти как

$$K_p = \frac{r}{1-r} \quad (9)$$

Концентрация BCl_3 в газовой фазе определяется только давлением $P_{\text{BCl}_3} = \text{const}$, а концентрация

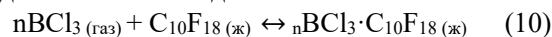
комплекса $\text{BCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{F}_{18}$ и перфтордекалина $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ в жидкой фазе – значениями r и $(1-r)$ соответственно.

По формуле (9) для значений мольного отношения $r > 1$ нельзя рассчитать значение константы равновесия K_p . Принимая факт конденсации $\text{BCl}_3(\text{г})$ при 12,5 °С, (и, возможно, при 15 °С) расчет константы равновесия комплекса в интервале температур (278 ÷ 288) К при $r > 1$ (таблица 1) будет иным.

Обработка полученных данных по мольному отношению $r < 1$ в $\text{BCl}_3(\text{г}) - \text{BCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{F}_{18(\text{ж})}$ в виде $\ln K_p = f(1/T)$ по формуле (9) показывает, что в интервале температуры (295 ÷ 303) К указанная зависимость аппроксимируется прямой с высоким значением коэффициента корреляции ($R = 1$) и энтальпия возможного комплексного соединения составляет $\Delta H_{\text{обр}} \approx -248$ кДж/моль, что не может быть правдоподобным в связи с инертностью перфтордекалина. Данное значение в 5 раз превышает энтальпию образования, посчитанную аналогичным способом, комплекса трифторида бора с анизолом $\text{BF}_3(\text{г}) - \text{BF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3(\text{ж})$, которая составляет -51 кДж/моль (5).

Расчет константы равновесия комплекса в интервале температур (278 ÷ 288) К при $r > 1$ (таблица 1) будет следующим.

Полагая, что реакция образования комплексного соединения имеет вид



значение константы равновесия K_p можно найти как

$$K_p = \frac{C_{\text{комп ПФД}}}{(C_{\text{т BCl}_3} - C_{\text{комп BCl}_3})^n (C_{\text{т ПФД}} - C_{\text{комп ПФД}})}, \quad (11)$$

где $C_{\text{комп.ПФД}}$ и $C_{\text{комп BCl}_3}$ – концентрация (моль/л) перфтордекалина и трихлорида бора, соответственно, пошедших на образование комплекса, $C_{\text{т ПФД}}$ и $C_{\text{т BCl}_3}$ – концентрация (моль/л) перфтордекалина и трихлорида бора, соответственно, в самом себе, n – количество молекул трихлорида бора в образованном комплексе с перфтордекалином. Примем, что $r = C_{\text{комп BCl}_3} / C_{\text{комп.ПФД}}$.

Так как перфтордекалин инертен и образование комплекса будет составлять небольшую долю от равновесного раствора, то допустим, что всего 10% комплекса образовалось в данных условиях при $n = 1$ и $n = 2$, тогда формула (11) имеет вид

$$K_p = \frac{0,1 \cdot C_{\text{т ПФД}}}{(C_{\text{т BCl}_3} - r \cdot 0,1 \cdot C_{\text{т ПФД}})^n (C_{\text{т ПФД}} - 0,1 \cdot C_{\text{т ПФД}})}, \quad (12)$$

Найденные аналогичным образом (6) значения $\Delta H_{\text{обр}}$ в интервале температур (278 ÷ 288) К при $r > 1$ для $n = 1$ и $n = 2$ составляют $\approx -9,9$ кДж/моль и $\approx -19,5$ кДж/моль, соответственно (рис. 4).

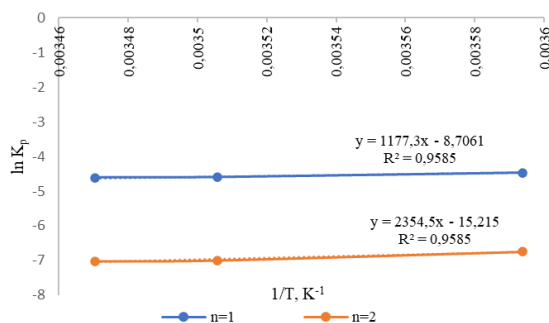


Рис.3. К определению энтальпии образования $\Delta H_{\text{обр}}$ возможного комплексного соединения $n\text{BCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{F}_{18}(\text{ж})$

Значения энтальпии образования $\Delta H_{\text{обр}}$ по формулам (5) и (12) свидетельствуют о том, что скорее всего, процесс насыщения перфтордекалина трихлоридом бора сопровождается не образованием комплекса $n\text{BCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{F}_{18}(\text{ж})$, а физическим растворением $\text{BCl}_{3(\text{г})}$ в ПФД.

Существует вероятность, что образуется комплексное соединения при одновременной конденсации газа, но на данный момент не получено доказательств существования такого типа комплекса независимыми методами (ИК, ЯМР). В связи с этим расчеты данного случая представляют затруднение. Сделав допущение об идеальности раствора, можно найти общее давление $P_{\text{общ}}$ над раствором ТХБ в ПФД

$$P_{\text{общ}} = p_{\text{BCl}_3}^0 \cdot x_{\text{BCl}_3} + p_{\text{ПФД}}^0 \cdot x_{\text{ПФД}}, \quad (13)$$

где $p_{\text{BCl}_3}^0$ и $p_{\text{ПФД}}^0$ - давление насыщенного пара чистого трихлорида бора и перфтордекалина, соответственно, x_{BCl_3} и $x_{\text{ПФД}}$ - мольная доля трихлорида бора и перфтордекалина в растворе, соответственно.

По зависимости давления насыщенных паров BCl_3 (3) и перфтордекалина (4) от температуры, выраженных в $\lg P - f(1/T)$, рассчитаны $p_{\text{BCl}_3}^0$ и $p_{\text{ПФД}}^0$ для интервала температур (278 ÷ 303) К. На рис. 6 изображена зависимость давления насыщенного пара над раствором от температуры и величины мольного отношения. Для раствора ТХБ в ПФД, как следует из рис. 6 величина $\Delta H_{\text{конд.}} \approx (-17 \div -18,5)$ кДж/моль.

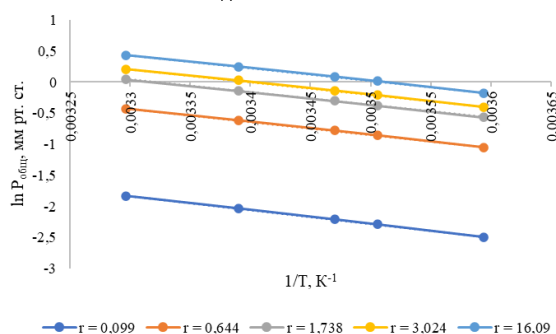


Рис.4. Зависимость давления насыщенного пара над раствором ТХБ в ПФД от температуры и значения r , моль ТХБ/моль ПФД

Заключение

Впервые определена растворимость трихлорида бора (ТХБ) в перфтордекалине (ПФД) в интервале

температуры от $5,1 \pm 0,3$ °С до $30,2 \pm 0,4$ °С, которая при ее выражении мольным отношением изменяется от $16,09 \pm 0,02$ до $0,099 \pm 0,007$ моль ТХБ/моль ПФД, соответственно, и аппроксимируется уравнением

$$\ln r = \frac{(16592 \pm 2300)}{T} - (56,9 \pm 7,9)$$

с коэффициентом корреляции $r = 0,997$.

Наименьшее значение теплового эффекта $\Delta H_{\text{обр}}$, из всех полученных, составило $\approx -5,4$ кДж/моль, так как процесс сопровождается теплопотерями, которые не учитываются при оценочном расчете. Наибольшее значение $\Delta H_{\text{обр}}$ получено при расчете с допущением о возможном образовании комплекса $n\text{BCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{F}_{18}(\text{ж})$ при конденсации ТХБ: $-9,9$ кДж/моль ($n = 1$) и $-19,5$ кДж/моль ($n = 2$). При допущении об идеальности раствора при физическом растворении BCl_3 в перфтордекалине значение энтальпии составило $\Delta H_{\text{конд.}}$ от -17 до $-18,5$ кДж/моль, что является промежуточным значением, близком к большему значению теплового эффекта. Таким образом, полученные значения находятся в пределах от -1 до -20 кДж/моль (6), а также в 2,6 раза ниже энтальпии образования комплексного соединения трифторида бора с анизолом $\text{BF}_{3(\text{г})} - \text{BF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3(\text{ж})$, которая составляет -51 кДж/моль. Оба факта свидетельствуют о том, что скорее всего, процесс насыщения ТХБ в ПФД представляет собой физическое растворение газа, сопровождающееся его конденсацией, а межмолекулярное взаимодействие между ТХБ и ПФД определяется силами Ван-дер-Ваальса.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева

Список литературы

- 1 Moshnyaga A. V., Khoroshilov A. V., Selivanova D. I., Aksenova D. M. Thermodynamics of Dissolved Nitrogen, Nitrous Oxide, and Ammonia in Perfluorodecalin / Russian Journal of Physical Chemistry 91(11). 2017. P. 2117–2120.
- 2 Moshnyaga A. V., Khoroshilov A. V., Semyashkin M. P., Mel'nikov V. V. Density of N_2O solutions in perfluorodecalin as a function of concentration / Journal of Physical Chemistry 92(4). 2018. P. 719–723.
- 3 Мельник Б.Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. Графики и номограммы. / Изд. 2-е переработ. и доп. М.: Химия, 1975, 544 с.
- 4 Мошняга А. В., Хорошилов А. В., Громова Д. М. Исследование растворимости молекулярного азота в перфтордекалине / Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т.28, – №9. – С.19-22.
- 5 Боресков Г.К., Катальников С.Г. Технология процессов химического изотопного обмена. / М: МХТИ им.Д.И.Менделеева, 1974, 205 с.
- 6 А. С. Гродский, К. И. Киенская, Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. Основные понятия и уравнения коллоидной химии. // М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 40 с.

УДК 539.12.08, 661.183

Царикаев Б.В., Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Покальчук В.С.

Экспрессный метод определения коэффициента адсорбции радона в статических условиях

Царикаев Борис Викторович – аспирант 1-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; tsarikaev.b.v@muctr.ru

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии;

Меркушкин Алексей Олегович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Обручиков Александр Валерьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Покальчук Вероника Сергеевна – ассистент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Разработана экспрессная методика определения коэффициента адсорбции радона в статических условиях, основанная на совместной экспозиции испытуемого и эталонного образцов в герметичном контейнере, содержащем радон. Метод исключает необходимость прямого измерения объёмной активности радона в газовой фазе, заменяя его гамма-спектрометрическим анализом дочерних продуктов распада (^{214}Pb , ^{214}Bi) в сорбентах. Коэффициент адсорбции рассчитывается через соотношение активностей образцов, что минимизирует влияние аппаратных погрешностей. Экспериментальная проверка на активированных углях (АГ-3, NWC 12x40) и цеолите NaX показала воспроизводимость результатов и их согласованность с данными динамических методов. Методика пригодна для скрининговых испытаний новых материалов, особенно при высокой адсорбционной способности ($K > 100 \text{ см}^3/\text{г}$). Преимущества метода включают простоту, возможность одновременного проведения большого числа параллельных испытаний и сокращение времени экспериментов.

Ключевые слова: радон, коэффициент адсорбции, статический тест

Express method for determining the radon adsorption coefficient under static conditions

Tsarikaev B.V, Magomedbekov E.P., Merkushkin A.O., Obruchikov. A.V., Pokalchuk V.S.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

An express method for determining the radon adsorption coefficient under static conditions has been developed, based on the simultaneous exposition of test and reference samples in a sealed container with radon. The method excludes the need for direct measurement of radon volumetric activity in the gas phase by replacing it with gamma-spectrometric analysis of decay products (^{214}Pb , ^{214}Bi) in the sorbents. The adsorption coefficient is calculated through the ratio of sample activities, minimizing the impact of instrumental errors. Experimental verification using activated carbons (AG-3, NWC 12x40) and zeolite NaX demonstrated the reproducibility of results and their consistency with dynamic method data. The method is suitable for screening tests of new materials, especially those with high adsorption capacity ($K > 100 \text{ cm}^3/\text{g}$). Advantages of the method include simplicity, the ability to run a large number of parallel tests simultaneously, and reduced experiment time.

Key words: radon, adsorption coefficient, static test

Введение

Проблема радона носит глобальный характер, поскольку наиболее долгоживущий изотоп – ^{222}Rn – входит в естественное радиоактивное семейство ^{238}U и распространён практически повсеместно. Именно этот радиоактивный газ вносит основной вклад в коллективную дозу облучения населения, что значительно превосходит дозы, обусловленные техногенными и медицинскими источниками ионизирующего излучения [1]. Адсорбция радона различными материалами (активированный уголь, природные или синтетические цеолиты) широко используется для снижения его концентрации в воздухе [2], а также для его предварительного концентрирования в целях мониторинга [3]. Поскольку ввиду малой концентрации адсорбция радона протекает в линейной области изотермы (область Генри), ключевым параметром, определяющим способность материалов поглощать радон, является константа Генри или коэффициент

адсорбции. Он устанавливает прямую пропорциональную зависимость между объёмной активностью радона в воздухе и удельной активностью в фазе сорбента.

Распространённым способом расчёта коэффициента адсорбции радона является математическая обработка выходной кривой – временной зависимости объёмной активности радона в воздухе, выходящим из слоя сорбента. Адсорбция может проводиться как во фронтальном [4], так и в проявительном (импульсном) [5, 6] режимах. В обоих случаях экспериментальная установка должна включать в себя радиометрическую аппаратуру. Необходимость измерения объёмной активности радона в выходящем воздухе усложняет схему установки и накладывает некоторые ограничения на концентрацию радона во входном потоке: она должна быть достаточной для надёжного измерения его активности в режиме реального времени. Кроме того, при исследовании материалов с высокими

коэффициентами адсорбции радона (такими, как некоторые модифицированные цеолиты) продолжительность эксперимента даже при небольших габаритах сорбционной колонки может достигать недели и более [6]. Авторами [7, 8] была предложена альтернативная методика расчёта коэффициента адсорбции радона, основанная на послыном измерении активности его дочерних гамма-излучающих продуктов распада в разборной секционированной колонке с сорбентом. Такой метод упрощает схему экспериментальной установки и снижает требования к удельной активности радона во входящем потоке. Кроме того, отпадает необходимость проводить эксперимент до момента проскока радона через колонку, что сокращает общее время. Однако оно остаётся значительным в случае материалов с высокой сорбционной способностью по отношению к радону. Кроме того, в наличии может не оказаться нужного количества материала, достаточного для заполнения разборной колонки.

Таким образом, актуально создание удобной экспрессной методики определения коэффициентов адсорбции радона, подходящей для скрининговых тестов, что особенно важно в исследованиях по разработке новых перспективных адсорбентов.

Экспериментальная часть

Методика, подходящая для скрининговых испытаний, должна быть достаточно простой, не требовать для своей реализации сложного оборудования, позволять проводить несколько испытаний одновременно, а также быть пригодной для работы с небольшими количествами сорбентов. Этим условиям удовлетворяют статические адсорбционные тесты, в которых небольшая навеска исследуемого сорбента в изотермических условиях приводится в равновесие с радонам в воздухе в изолированном замкнутом объёме небольшого герметичного контейнера. Для расчёта коэффициента адсорбции достаточно определить равновесную активность радона в твёрдой и газовой фазах. Измерение удельной активности радона в фазе сорбента не представляет трудности и может быть проведено методом гамма-спектрометрии его дочерних продуктов распада (ДПР) – ^{214}Pb или ^{214}Bi . Определение равновесной объёмной активности радона в газовой фазе, напротив, сопряжено с рядом технических сложностей, связанных с пробоотбором точного количества газа из контейнера, исключением потерь радона при этой операции, а также с необходимостью измерения малой активности радона. Так, для сорбента с константой Генри, равной 1000, равновесная объёмная активность радона в воздухе контейнера окажется в 1000 раз ниже его удельной активности в твёрдой фазе.

Однако все эти сложности могут быть исключены, если в паре с испытуемым использовать эталонный образец сорбента с известным коэффициентом адсорбции радона. При размещении обоих образцов в одном контейнере их коэффициенты адсорбции будут связаны соотношением (1):

$$\frac{J_0}{K_0 \cdot m_0} = \frac{J_1}{K_1 \cdot m_1}, \quad (1)$$

Где J – равновесная относительная активность ДПР радона в сорбенте, имп/с;

m – навеска сорбента, г;

K – коэффициент адсорбции радона, $\text{см}^3/\text{г}$.

Индексы 0 и 1 в уравнении (1) относятся к эталонному и испытуемому образцам соответственно. Таким образом, согласно уравнению (1), для расчёта коэффициента адсорбции радона испытуемым образцом достаточно измерить скорости счёта ^{214}Pb или ^{214}Bi в обоих образцах на гамма-спектрометре. Поскольку все измерения проводятся в одной и той же геометрии для одних и тех же спектральных линий, исключается необходимость учитывать влияние таких факторов как поглощение гамма-излучения, энергетическая эффективность детектора или коэффициент пересчёта между относительной и абсолютной активностью, поскольку все эти множители сокращаются при расчёте K_1 по уравнению (1). Очевидно, что наилучшая точность может быть достигнута, когда величины адсорбции радона (произведение $K \cdot m$), а, следовательно, и активность сопоставимы для обоих образцов. В качестве эталонных образцов могут быть использованы некоторые марки активированного угля, например АГ-3, СКТ-3, ВСК-5, NWC 12x40. Их безразмерные константы Генри адсорбции радона приведены в работе [9] для разных температур. Коэффициенты адсорбции в других единицах ($\text{см}^3/\text{г}$) могут быть рассчитаны на основании этих данных, а также приведённых в [9] значений насыпной и кажущейся плотности. На рис.1 изображена общая схема адсорбционного эксперимента.

В качестве контейнеров были использованы пластиковые цилиндрические банки объёмом 50 см^3 . Герметичность обеспечивалась закручивающимися крышками с уплотнительным кольцом, на которое была нанесена вакуумная смазка. Внутри каждого контейнера размещали по две адсорбционные ячейки с сорбентами (испытуемый + эталон). Ячейки представляли собой пластиковые крышки от стандартных бутылок, также снабжённые уплотнительными кольцами. Навески сорбентов (от 0.2 до 1 г) помещали внутрь уплотнительных колец каждой ячейки. В контейнеры сорбентами вводили из генератора радона 1-3 мл обогащённого радонам воздуха, плотно закрывали, после чего размещали их в камере суховоздушного термостата и выдерживали в течение суток при температуре 30°C. Затем контейнеры по одному доставали из термостата, извлекали пинцетом адсорбционные ячейки и быстро герметизировали их, навинчивая ответные резьбовые части, предварительно заглушенные с одного конца слоем эпоксидной смолы. Радиометрию изолированных таким образом ячеек с сорбентами проводили на сцинтилляционном гамма-спектрометре по трём основным энергетическим линиям ^{214}Pb (351.932, 295.224 и 241.997 кэВ). Измерение повторяли через 4 часа для контроля утечек радона при операции извлечения адсорбционных ячеек из контейнера.

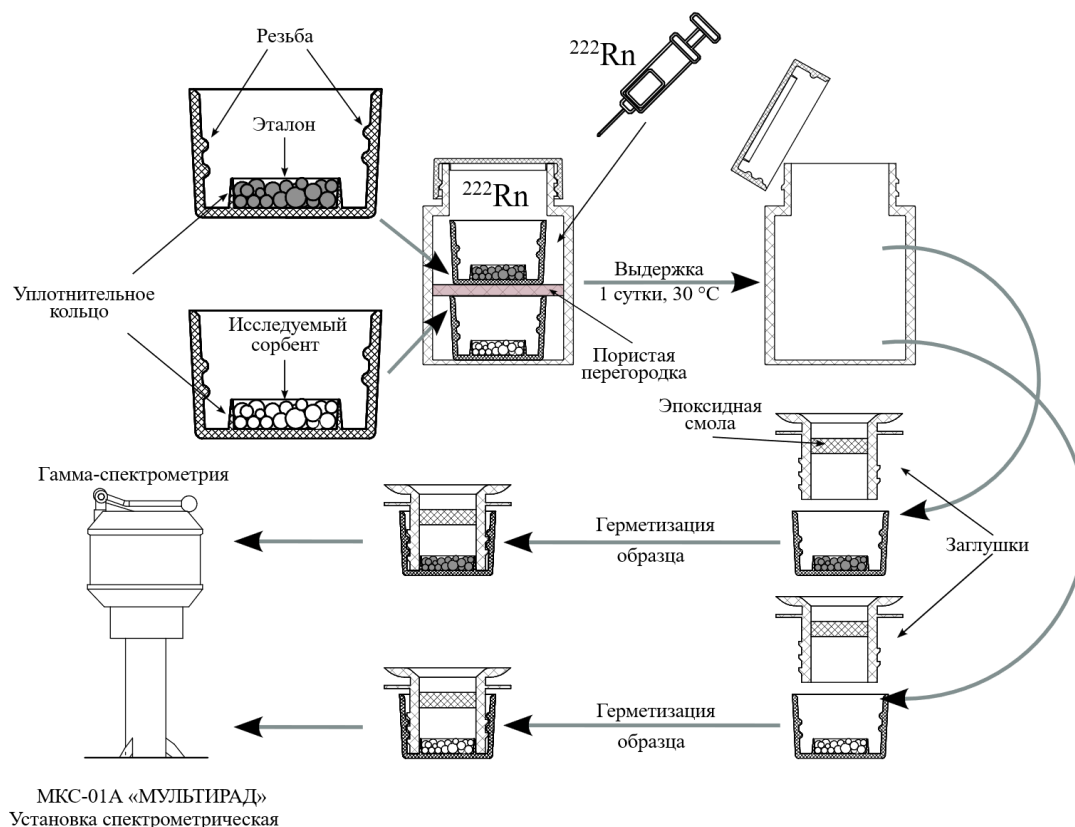


Рис. 1. Схема эксперимента.

Результаты и обсуждение

Для иллюстрации адекватности и воспроизводимости разработанной методики было проведено 2 серии по 6 параллельных экспериментов с активированными углями марок АГ-3 и NWC 12x40. Коэффициенты адсорбции радона, найденные в динамических условиях при 30°C, по данным [9] составляют для них 1674 и 4561 см³/г соответственно с дисперсией воспроизводимости 2-3% [8]. Следовательно, отношение $K_{\text{NWC}}/K_{\text{АГ-3}}$ по данным

динамических экспериментов составит 2.73 ± 0.14 с учётом 2% погрешности определения кажущихся плотностей. В табл. 1 приведены результаты испытаний образцов этих же углей в статических условиях по разработанной методике. В последних двух строках таблицы приведено относительное изменение активности (ΔJ) герметизированных образцов после четырёхчасовой выдержки, за вычетом поправки на распад самого радона.

Таблица 1. Результаты параллельных определений $K_{\text{NWC}}/K_{\text{АГ-3}}$ в статическом режиме.

№ опыта	1	2	3	4	5	6	Среднее
$K_{\text{NWC}}/K_{\text{АГ-3}}$ (серия 1)	2.95	2.73	2.95	3.02	2.77	2.86	2.88±0.12
$K_{\text{NWC}}/K_{\text{АГ-3}}$ (серия 2)	3.18	3.03	3.19	3.11	2.91	3.29	3.12±0.14
$\Delta J_{\text{АГ-3}}$	-3%	2%	-2%	-3%	-2%	-1%	-2%
ΔJ_{NWC}	0%	-4%	-4%	-3%	-4%	-2%	-3%

Результаты статических и динамических экспериментов достаточно хорошо совпадают друг с другом, потери радона на стадии изолирования и герметизации образцов после адсорбции не превышают 2-3%. Здесь следует отметить, что если измерения проводить немедленно после этой операции, то вклад возможных потерь радона будет значительно меньше, поскольку ^{214}Pb , находящийся в равновесии с адсорбированным радоном к концу эксперимента, ещё не успеет полностью распасться. Так, если измерения провести в течение 5 минут, то влияние потерь радона снизится в 10 раз.

Для повышения точности расчётов была сделана оценка вклада ^{214}Pb , осевшего на внешнюю поверхность сорбентов, а также на сами

адсорбционные ячейки при их выдержке в содержащей радон атмосфере. Исходя из полученных в [10] данных по динамической адсорбции короткоживущего ^{220}Rn на колонке с активированным углём, можно заключить, что «горячие» атомы ^{212}Pb , образующиеся в газовых коммуникациях при движении воздуха от генератора радона до колонки, практически сразу же оседают на их стенках, не образуя устойчивый аэрозоль. Такую же картину можно ожидать и от ^{214}Pb – при распаде радона в газовой фазе внутри закрытых контейнеров ^{214}Pb постоянно оседает на всю доступную поверхность, включая адсорбционные ячейки и внешнюю поверхность гранул сорбентов. К концу эксперимента (через сутки) его активность приходит к некоторому

равновесному уровню. Очевидно, что равновесная активность ^{214}Pb , осевшего из газовой фазы, прямо пропорциональна равновесной концентрации в ней радона, а, следовательно, удельной активности радона в эталонном сорбенте. Коэффициент пропорциональности легко найти, измеряя адсорбционные ячейки без адсорбентов, сразу же после измерений с адсорбентами. Таким образом было установлено, что для угля АГ-3 в качестве эталона добавочная активность ячеек за счёт осевшего на них ^{214}Pb составляет $0.52 \pm 0.04\%$ от удельной активности эталона. Для оценки вклада ^{214}Pb , оседающего на внешнюю поверхность гранул сорбентов, была проведена серия экспериментов с использованием стеклянных цилиндров с размерами, близкими к размерам гранул сорбентов. Было

установлено, что их активность за счёт осевшего из газовой фазы ^{214}Pb составляет $0.007 \pm 0.002\%$ от удельной активности эталона на каждый см^2 внешней поверхности образца. Эти поправки следует учитывать, если коэффициент адсорбции радона испытуемым сорбентом многократно ниже коэффициента адсорбции эталоном. В противном случае они не будут вносить заметного вклада в результаты измерения.

Разработанная методика была использована для определения коэффициента адсорбции радона цеолитом NaX при 30°C (табл. 2). Измерения адсорбционных ячеек проводили сразу после извлечений из контейнера и герметизации, и потом через 4 часа выдержки.

Таблица 2. Результаты параллельных определений K_{NaX} в статическом режиме.

№ опыта	1	2	3	4	5	6	Среднее
K_{NaX}	127	133	135	126	140	120	130 ± 8
$\Delta J_{\text{АГ-3}}$	-1%	-3%	-4%	-2%	-4%	-2%	-3%
ΔJ_{NaX}	-10%	-11%	-8%	-11%	-10%	-11%	-10%

В расчётах K_{NaX} учитывали поправки на избыточную поверхностную активность образцов и самих ячеек вследствие осаждения ^{214}Pb из газовой фазы и не относящуюся к процессу адсорбции радона. Величина поправки для NaX составила около 10%. Активность ячеек с NaX, измеренная после их четырёхчасовой выдержки, снизилась в среднем на 10%, что указывает на некоторые потери радона на стадии изолирования и герметизации образцов из-за сравнительно низкого значения коэффициента адсорбции. Однако, как отмечалось выше, при измерении в течение 5-10 минут после извлечения

адсорбционных ячеек искажение результата вследствие этих потерь будут пренебрежимо малы.

Для сравнения коэффициент адсорбции радона цеолитом NaX был также рассчитан по результатам динамического эксперимента с импульсным вводом ^{222}Rn в термостатированную секционированную колонку с образцом. Схемы экспериментального стенда, секционированной колонки, а также методика проведения эксперимента подробно описана в [9]. Полученное распределение активности по секциям колонки на рис. 2 (условия эксперимента: поток 0.500 л/мин, температура 30°C , экспозиция 20 мин).

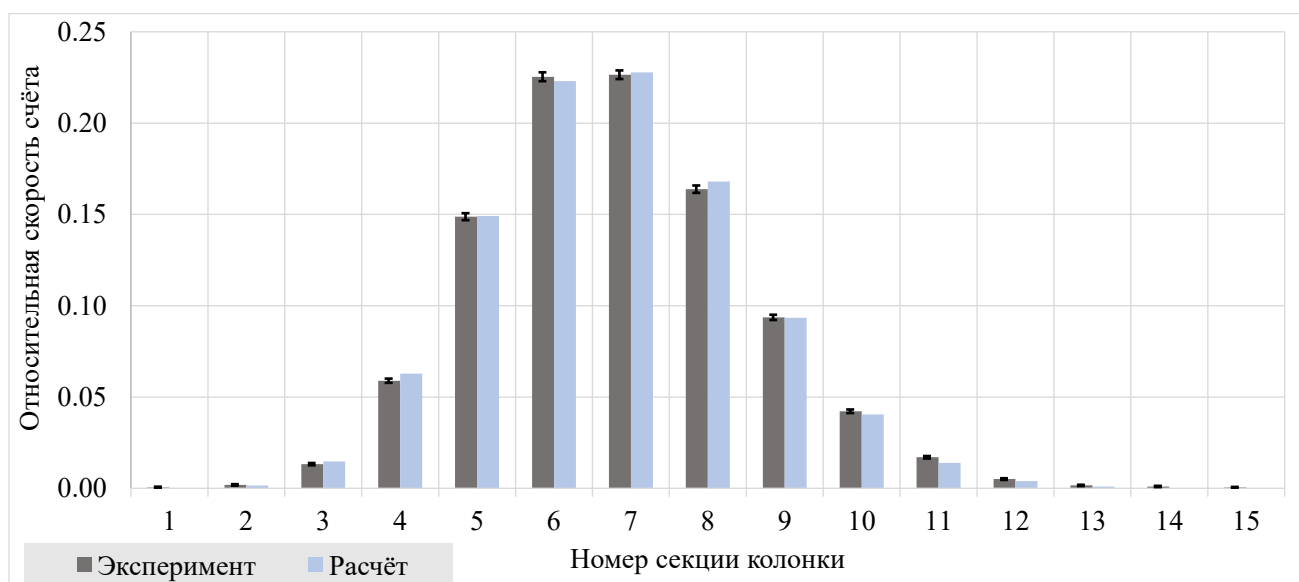


Рис. 2. Распределение радона по секциям колонки в динамическом эксперименте.

Обработку экспериментальных данных динамики адсорбции радона проводили с использованием математического аппарата, описанного в [8, 9]. Теоретическое распределение радона по секциям

колонки для любых заданных условий эксперимента описывается выражением (2):

$$A_T(n) = \left[\frac{\Gamma\left(\frac{n \cdot h}{L_e}, b \cdot t\right)}{\Gamma\left(\frac{n \cdot h}{L_e}\right)} - \frac{\Gamma\left(\frac{(n-1) \cdot h}{L_e}, b \cdot t\right)}{\Gamma\left(\frac{(n-1) \cdot h}{L_e}\right)} \right] \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{L}{L_e}\right)}{\Gamma\left(\frac{L}{L_e}, b \cdot t\right)} \quad (2)$$

$$b = \frac{u}{L_e \cdot (\varepsilon + (1 - \varepsilon) \cdot K_H)} \quad (3)$$

где $A_T(n)$ – относительная активность радона в n -й секции колонки;

L_e – толщина слоя равновесной адсорбции;

L – общая толщина слоя сорбента во всей колонке;

h – толщина слоя сорбента в каждой секции;

t – время экспозиции;

K_H – безразмерная константа Генри адсорбции радона;

$\Gamma(z)$ – гамма-функция Эйлера;

$\Gamma(z, x)$ – верхняя неполная гамма-функция;

u – кажущаяся (отнесённая к полному сечению слоя) линейная скорость газового потока;

ε – доля внешнего свободного объёма в слое сорбента.

Минимизации рассогласования теоретического (A_T) и экспериментального распределения, выполненная методом наименьших квадратов, позволила найти значения константы Генри (K_H) и толщины слоя равновесной адсорбции (L_e) для цеолита NaX: $K_H=148$, $L_e=0.50$ см. На рис. 2 также приведено теоретическое распределение активности по секциям колонки, рассчитанное по уравнению (2) при подстановке в него найденных значений K_H и L_e . Массовый коэффициент адсорбции радона на цеолите получается делением безразмерной константы Генри на кажущуюся плотность гранул цеолита (1.189 г/см³). Он составил $K_{NaX}=124$ см³/г. Таким образом, коэффициент адсорбции радона, найденный в динамическом эксперименте совпал в пределах погрешности с результатами статических опытов.

Заключение

Была разработана экспрессная методика определения коэффициентов статической адсорбции радона, основанная на размещении в одной адсорбционной ячейке испытуемого и эталонного образца с известным коэффициентом адсорбции. Разброс получаемых результатов при многократных параллельных измерениях не превышает 10%. Измерения, выполненные по предлагаемому способу, хорошо совпадают с результатами независимых динамических испытаний. При низкой адсорбционной способности испытуемого материала ($K \ll 100$) погрешность может быть заметно выше из-за потерь радона на стадии изолирования и герметизации адсорбционных ячеек. Данная методика позволяет проводить большое количество испытаний одновременно, что особенно важно для скрининговых тестов при разработке новых сорбционных материалов.

Работа выполнена при поддержке программы
Приоритет - 2030

Список литературы

1. Киселёв С.М., Жуковский М.В., Стамат И.П., Ярмошенко И.В. Радон: От фундаментальных исследований к практике регулирования. Москва: ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2016. 432 с. Thomas J.W. Evaluation of activated carbon canisters for radon protection in uranium mines, Health and Safety Laboratory - United States Atomic Energy Commission (Office of Information Services, Technical Information Center)., New York, USA, HASL-280, 1974. ЗАО НТЦ "Нитон". Комплексы измерительные для мониторинга радона "Камера-01". Описание типа средства измерений-е изд. 2014. 8 с. Wang Q., Qu J., Zhu W., Zhou B., Cheng J. An Experimental Study on Radon Adsorption Ability and Microstructure of Activated Carbon / Nuclear Science and Engineering, Vol. 168, No. 3, 2011. pp. 287-292. DOI: 10.13182/NSE10-65. Veselska O., Llido O., Piro M.C., Vaidya S., Kuznicki S., Busto J. Exploring the potential use of silver-exchanged zeolites for adsorption of radon traces in low background experiments / Prog. Theor. Exp. Phys., 2024. pp. 1-14. DOI: 10.1093/ptep/ptad160. Heinitz S., Mermans J., Maertens D., Skliarova H., Aerts A., Cardinaels T., Gueibe C., Rutten J., Ireland N., Kuznicki D., Kuznicki S. Adsorption of radon on silver exchanged zeolites at ambient temperatures // Scientific Reports, Vol. 13, 2023. P. 6811. DOI: 10.1038/s41598-023-33253-5. Magomedbekov E.P., Merkushkin A.O., Obruchikov A.V., Pokalchuk V.S., Vanina E.A. Development of the equilibrium adsorption layer model for describing the dynamic adsorption of radioactive gases // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 334, 2025. pp. 1375-1389. DOI: 10.1007/s10967-024-09826-7. Magomedbekov E.P., Merkushkin A.O., Pokalchuk V.S., Obruchikov A.V., Lukiyanichikov I.Y., Chepurnov A.S., Vanina E.A. Calculation of the Henry's Constant and the Thickness of the Equilibrium Adsorption Layer of Radon in the Layer-by-Layer Measurement of the Sorbent Activity // Energies, Vol. 15, No. 24, 2022. P. 9569. DOI: 10.3390/en15249569. Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Покальчук В.С., Кулов Н.Н. Температурная зависимость констант Генри адсорбции радона на активированных углях // Теоретические основы химической технологии, Т. 58, № 4, 2024. С. 435-444. DOI: 10.31857/S0040357124040042. Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В., Меркушкин А.О., Покальчук В.С., Сарычев Г.А. Исследовательский стенд для изучения динамической адсорбции радона из воздушных потоков / Атомная энергия, Т. 133, № 4, 2022. С. 196-201.

УДК 543.57

Шеламов К.В., Кошечеева А.М., Клименко О.М.

Определение термической стабильности экстракционной смеси «трибутилфосфат – n-додекан» в контакте с азотной кислотой различными физико-химическими методами анализа

Шеламов К.В. – аспирант 1-го курса обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

младший научный сотрудник отдела безопасности предприятий топливного цикла, ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,

Россия, Москва, 107140, Малая Красносельская ул., 2/8 д., к. 5.; shelamov@secnrs.ru.

Кошечеева А.М. – кандидат химических наук, начальник участка экспериментальных исследований безопасности объектов использования атомной энергии;

ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,

Россия, Москва, 107140, Малая Красносельская ул., 2/8 д., к. 5.

Клименко О.М. – кандидат химических наук, доцент, заместитель директора по учебной работе,

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

Изучена термическая стабильность экстракционной системы «трибутилфосфат – n-додекан – азотная кислота (5 и 10 моль/л)» методами автоклавного разложения (АР), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), адиабатической реакционной калориметрии (АРК). Температурный диапазон разложения, определенный методом ДСК, составляет 120–220 °С с максимум скорости тепловыделения при 170 °С. Определенная методом АР температура протекания окислительных процессов совпадает с методом ДСК, при этом тепловой взрыв при нагреве методом АРК протекает при несколько меньшей температуре, что объясняется созданием адиабатических условий и более равномерным прогревом всей массы образца.

Ключевые слова: трибутилфосфат, термическое разложение, тепловой взрыв.

Estimation of thermal stability of the “tributyl phosphate – n-dodecane” extraction mixture in contact with nitric acid by various physicochemical methodsShelamov K.V.^{1,2}, Koscheeva A.M.¹, Klimenko O.M.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety, Moscow, Russian Federation

Thermal stability of the “tributyl phosphate – n-dodecane – nitric acid (5 and 10 mol/L)” extraction system was studied by autoclave decomposition (AD), differential scanning calorimetry (DSC), and adiabatic reaction calorimetry (ARC). The temperature range of decomposition determined by the DSC method is 120–220 °C with the maximum heat release rate at 170 °C. The temperature of the oxidative processes determined by the AD method coincides with the DSC method, while the thermal explosion when heated by the ARC method proceeds at a slightly lower temperature, which is explained by the creation of adiabatic conditions and more smooth heating of the entire mass of the sample.

Keywords: tributyl phosphate, thermal decomposition, thermal explosion.

Введение

В процессах переработки отработавшего ядерного топлива широко используются экстракционные методы, одной из наиболее применяемых экстракционных систем является трибутилфосфат (ТБФ) в n-додекане [1]. Извлечение целевых компонентов из азотнокислых растворов связано с потенциальной опасностью возникновения неконтролируемых экзотермических реакций между окислителем и органической фазой, что может приводить в активному газовыделению и тепловому взрыву в аппаратах [2].

Известно множество методов термического анализа для оценки тепловых процессов, протекающих при нагревании, наиболее применяемые среди которых – дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) [3], автоклавное разложение (АР) [4], адиабатическая реакционная калориметрия (АРК) [5].

ДСК – вид калориметрии, основанный на измерении теплового потока между исследуемым

образцом и эталоном (инертным веществом) в условиях их совместного нагревания по заданной программе. Это один из наиболее универсальных и используемых методов, обладающий такими достоинствами, как широкий диапазон рабочих температур, малые навески образца, минимальные временные затраты. Метод позволяет определить температурные диапазоны протекания процессов, их энтальпию, теплоемкость образцов.

АР основано на нагревании навески образца при заданной внешней температуре печи автоклава, в результате чего протекающие окислительные процессы приводят к резкому подъему давления и температуры в системе. К преимуществам метода относятся экспрессность анализа и простота конструкции прибора. Метод позволяет определить температуру и давление, при которых начинают протекать окислительные процессы, а также рост температуры и давления в системе.

АРК – метод калориметрии, в котором исследуется динамика тепло- и газовыделения при

протекании реакции в адиабатических условиях, создаваемых нагревательным блоком (печью), окружающим ячейку, температура которого поддерживается равной температуре ячейки. Преимуществом метода является возможность измерения давления во времени для более точного моделирования протекающих процессов. Метод позволяет определить температуру и давление, при которых начинаются окислительные процессы, их удельное тепловыделение, рост давления и температуры в системе, период индукции теплового взрыва.

В данной работе была поставлена цель оценить термическую стабильность двухфазной системы «ТБФ – н-додекан – азотная кислота» в закрытых системах с помощью трех приведенных выше методов термического анализа.

Методическая часть

Предметом исследования являлись двухфазные экстракционные системы «ТБФ – н-додекан – азотная кислота». Объемное соотношение органической к водной фазе равнялось 2:1 и 1:1, молярное соотношение ТБФ к додекану – 1:2,8. Для экспериментов использовали растворы азотной кислоты с концентрацией 5 и 10 моль/л.

Исследование термического разложения образцов методом ДСК проводили с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 Jupiter. Образцы массой порядка 20–30 мг помещали в стальные герметизируемые тигли и нагревали со скоростью 5 К/мин до 300 °С.

Для реализации протекания реакций в режиме теплового взрыва использовали методы АР и АРК. При нагревании методом АР образец массой порядка 10 г помещали в ячейку автоклава, представляющую собой вертикальный стальной герметизируемый сосуд. Геометрические параметры сосуда: высота 146 мм, наружный диаметр 15,5 мм, толщина стенки 3 мм. Сосуд опускался в заранее прогретый до заданной температуры (300 °С) кожух печи, в котором производился нагрев. Термопара для записи экспериментальных данных изменения температуры располагалась на высоте 2 см от дна ячейки и была равноудалена от ее стенок.

Нагрев методом АРК проводили в калориметре ТАС-500АЕ. Исследуемые системы массой 2 г переносили в титановые или хастеллоевые бомбы и нагревали в режиме HWS (нагрев-ожидание-поиск). В режиме HWS задавали следующую температурную программу:

- нагрев до начальной температуры (60–100 °С) со скоростью 10 °С/мин;
- изотермическая выдержка в течение 1 ч;
- ступенчатый нагрев до конечной температуры 350–500 °С с шагом 10–20 °С и скоростью нагрева между шагами 10 °С/мин.

Чувствительность изменения температуры задавалась равной 0,02 °С/мин, время выдержки по окончании роста температуры системы – 10 мин.

Экспериментальная часть

Методом ДСК получена термограмма нагрева экстракционной смеси «ТБФ – н-додекан – 5 моль/л азотная кислота (О:В = 2:1)», представленная на рис. 1. Установлено, что в температурном диапазоне 140–220 °С, максимум скорости тепловыделения наблюдается при 170–180 °С. Удельное тепловыделение составляет порядка 370 Дж/г.

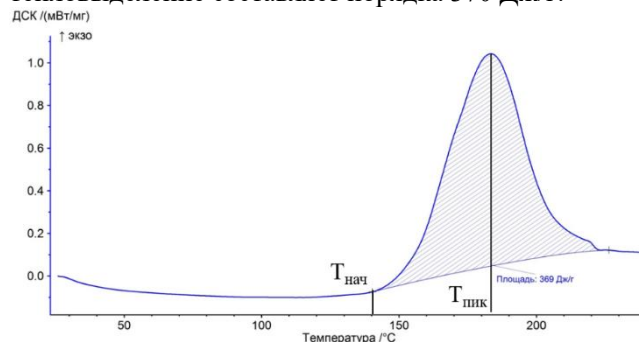


Рис. 1 – Термограмма экстракционной смеси «ТБФ – н-додекан – 5 моль/л азотная кислота (О:В = 2:1)» при скорости нагрева 5 град/мин в изохорных условиях

Нагрев методом ДСК аналогичной экстракционной системы в соотношении фаз 1:1 сопровождается тепловыделением величиной 700 Дж/г в том же температурном диапазоне. При повышении кислотности до 10 моль/л тепловыделение увеличивается до 1450 Дж/г, температура начала тепловыделения составляет 120 °С.

Методом АР изучено разложение экстракционной смеси «ТБФ – н-додекан – 5 моль/л азотная кислота (О:В = 1:1)», полученные кривые изменения температуры и давления во времени представлены на рис. 2. Можно отметить, что при температуре порядка 170 °С начинается саморазогрев системы, выражающийся в росте температуры на 40 °С и давления на 10 атм. Отмеченная температура максимума скорости термического разложения соответствует определенной ранее методом ДСК.

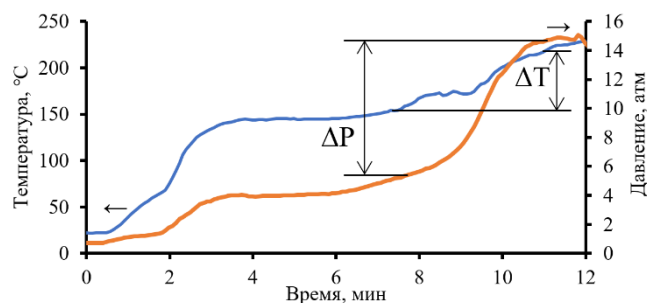


Рис. 2 – Зависимость температуры и давления экстракционной смеси «ТБФ – н-додекан – 5 моль/л азотная кислота (О:В = 1:1)» от времени нагрева

Нагрев методом АР системы «ТБФ – н-додекан – 10 моль/л азотная кислота (О:В = 1:1)» сопровождается более интенсивными окислительными процессами, выражающимися в росте давления на 30 атм. Отмечено увеличение роста давления при повышении концентрации азотной

кислоты, что указывается на образование большего количества газообразных продуктов при окислении органической фазы.

Кривые нагрева методом АРК экстракционной смеси «ТБФ – н-додекан – 5 моль/л азотная кислота (О:В = 2:1)» представлены на рис. 3. Установлено, что при достижении температуры 120 °С начинают протекать окислительные процессы, приводящие к подъему температуры на 50 °С и давления на 12 атм. Температура начала протекания процессов ниже, чем определенная методами ДСК и АР. Это объясняется созданием адиабатических условий при нагреве данным методом и более равномерным прогревом всей массы образца.

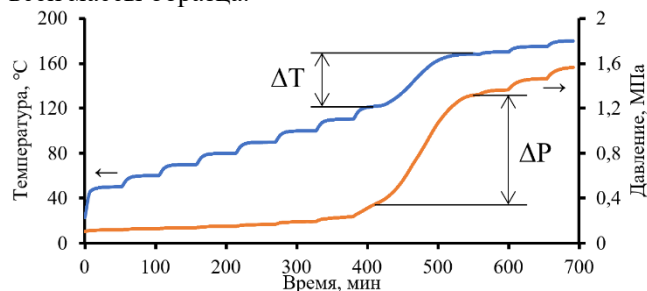


Рис. 3 – Зависимость температуры и давления экстракционной смеси «ТБФ – н-додекан – 5 моль/л азотная кислота (О:В = 2:1)» от времени нагрева

Нагрев методом АРК экстракционной смеси «ТБФ – н-додекан – 10 моль/л азотная кислота (О:В = 2:1)» сопровождается тепловым взрывом, начинающимся при температуре 100 °С и сопровождающимся скачком давления более 60 атм.

Заключение

В работе представлены результаты экспериментального исследования термического разложения экстракционной смеси «ТБФ – н-додекан – азотная кислота (5 и 10 моль/л)» такими методами термического анализа, как ДСК, АР, АРК. Определена температура начала протекания процессов: 120 – 140 °С, температура максимума скорости тепловыделения – 170 °С, рост давления – от 10 до 60 атм. Полученные значения температуры и давления необходимо учитывать при обосновании пожаровзрывобезопасности процессов на радиохимических предприятиях.

Список литературы

1. Rudisill, T.S., et al. Dissolution of used nuclear fuel using a tributyl phosphate/n-paraffin solvent // Sep. Sci. Technol. 2019. Vol. 54. № 12. P. 1904–1911.
2. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических радиохимических процессов. М: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2009. 196 с.
3. Haines P.J., Reading M., Wilburn F.W. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry // Handbook of thermal analysis and calorimetry. 1998. Vol. 1. P. 279–361.
4. Назин Е.Р. и др. Экзотермические процессы в смесях ТБФ с азотной кислотой // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 5. С. 449–455.
5. Smitha V.S. et al. Thermal behavior pattern of tributyl phosphate under adiabatic conditions // Journal of thermal analysis and calorimetry. 2013. Vol. 111. P. 849–856.

УДК 542.61

Якимова М.А., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.

Экстракция редкоземельных элементов среднетяжелой группы смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и натриевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты

Якимова Мария Андреевна – студент.

Королева Елена Олеговна – аспирант, ассистент кафедры ТРЭН, koroleva.elena.olegovna@gmail.com;

Бояринцева Екатерина Валерьевна – зав. лабораторией кафедры ТРЭН;

Степанов Сергей Илларионович – зав. кафедрой ТРЭН.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Данная статья посвящена вопросам разделения редкоземельных элементов среднетяжелой группы из низкокислотных нитратных растворов. В качестве экстрагентов использовались натриевая соль ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, нитрат метилтри-н-октиламмония и их смеси в декане с добавлением 10 об.% додеканола. Изучены различия в эффективности экстракции аммониевой и натриевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. Установлены области синергетной экстракции для тербия и гадолиния. Показана принципиальная возможность разделения редкоземельных элементов среднетяжелой группы по линии Gd/Tb.

Ключевые слова: гадолиний, тербий, редкоземельные элементы, экстракция, ТОМАН, Д2ЭГФК.

Liquid-liquid extraction of medium-heavy group of rare earth elements by mixtures of methyltri-n-octylammonium nitrate and sodium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid

Yakimova M.A., Koroleva E.O., Boyarintseva E.V., Stepanov S.I.

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

This article is devoted to the issues of separation of rare-earth elements of the medium-heavy group from low-acid nitrate solutions. Sodium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid, methyltri-n-octylammonium nitrate and their mixtures in decane with the addition of 10 vol.% dodecanol are used as extractants. Differences in the extraction efficiency of ammonium and sodium salts of di-2-ethylhexylphosphoric acid are studied. The areas of synergetic extraction for terbium and gadolinium have been established. The fundamental possibility of separating medium-heavy rare earth elements along the Gd/Tb line has been demonstrated.

Key words: gadolinium, terbium, rare earth elements, liquid-liquid extraction, TOMAN, DEHPA.

Введение

В настоящее время невозможно представить современные технологии без редкоземельных элементов (РЗЭ). Их открыли в 1787 г и по мере изучения их свойств стало очевидно, что РЗЭ – это новая ступень технологического прогресса [1]. Повышенный интерес к РЗЭ вызван тем, что они являются неотъемлемой частью фундаментальных технологических процессов, которые используются почти во всех отраслях промышленности, начиная от металлургии, оптики и заканчивая – медициной. Поэтому редкоземельные элементы – это важные оборонно-стратегические ресурсы страны, а также источники большого количества атомной электроэнергии. С каждым годом наблюдается рост потребления минерального сырья, количества «редких земель» должно хватить в полном объеме на многие десятилетия вперед даже с учетом непрекращающегося роста промышленных запросов, так как Россия занимает 3 место в мире по запасам этих металлов [2].

РЗЭ принято делить на 3 группы: легкие, в которую входят: лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr) и неодим (Nd), среднюю: самарий (Sm), европий (Eu) и гадолиний (Gd) и тяжелую, которая включает в себя элементы от тербия (Tb) до лютеция (Lu). Особенность РЗЭ в том, что они все обладают рядом общих физико-химических свойств, благодаря специфическому строению. Экстракция – это один из наиболее часто используемых и распространенных

методов разделения РЗЭ в промышленности, благодаря которому получают как концентраты, так и индивидуальные РЗЭ. Основной задачей экстракции является разделение, извлечение и концентрирование целевого компонента. Жидкостная экстракция является легко поддающимся контролю и автоматизации методом, а также позволяет осуществлять непрерывный высокопроизводительный технологический процесс. Разделение проводят в несколько этапов. На первом этапе проводят отделение лёгкой группы РЗЭ от среднетяжёлой, затем разделение на среднюю и тяжёлую. Далее проводят разделение внутри групп с получением промежуточных концентратов, обогащённых по одному элементу [3].

В настоящее время для совершенствования процесса экстракции проводят не только синтез новых экстрагентов, но и исследуют синергетную экстракцию смесью уже известных экстрагентов, в том числе смеси на основе солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и фосфорорганических кислот (ФОК) различного состава и/или их солей [4]. На кафедре ТРЭН РХТУ им. Д.И. Менделеева проводятся систематические исследования синергетной экстракции РЗЭ с использованием в качестве одного из компонентов смесей нитрата метилтри-н-октиламмония (ТОМАН) – экстрагента класса солей ЧАО. В настоящее время значительный интерес для разделения РЗЭ тяжелой группы представляют синергетные смеси ТОМАН с

ФОК, в том числе с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК). Ранее проводились исследования по экстракции РЗЭ среднетяжелой группы смесями ТОМАН – аммонийная соль Д2ЭГФК (АС-Д2ЭГФК) [5]. Было показано, что элементы тяжелой группы экстрагируются лучше, чем средней. Кроме того, установлено, что использование синергетной смеси экстрагентов приводит к росту коэффициентов распределения и разделения на несколько порядков, что снижает число ступеней экстракционного каскада и повышает эффективность экстракции. Использование аммонийных солей Д2ЭГФК затруднено из-за образования третьей фазы. В целях решения данной проблемы нами предложено исследовать натриевую соль Д2ЭГФК в качестве экстрагента. В настоящее время в литературе практически отсутствуют данные по экстракционному разделению РЗЭ смесями ТОМАН- Na-D2ЭГФК .

Целью данной работы является изучение химии экстракции среднетяжелой группы РЗЭ из низкокислотных нитратных растворов смесями экстрагентов нитрата метилтри- n -октиламмония (ТОМАН) и натриевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Na-D2ЭГФК).

Экспериментальная часть

Содержание редкоземельных элементов в растворе определяли комплексонометрическим титрованием с Трилоном Б и индикатором ксилоловым оранжевым. При малом содержании РЗЭ в растворе содержание определяли фотометрическим методом с арсеназо-1.

Д2ЭГФК предварительно очищали по методике, описанной в работе [6]. Для приготовления натриевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты было изучено несколько методик: контактирование с раствором гидроксида натрия, контактирование с раствором карбоната натрия и растворение твердого карбоната натрия в ФОК. Наиболее эффективным оказался способ приготовления натриевой соли контактированием Д2ЭГФК с раствором гидроксида натрия. Точную концентрацию натриевой соли устанавливали потенциометрическим титрованием.

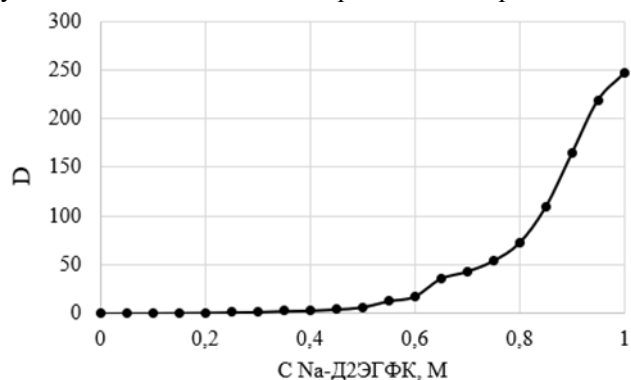


Рис. 1. Зависимость D_{Gd} от концентрации Na-D2ЭГФК при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

Экстракцию РЗЭ проводили из растворов, содержащих 0,1 М $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, при температуре 22 ± 2

$^{\circ}\text{C}$ и соотношении $\text{O:B} = 1:1$. Содержание азотной кислоты исходной водной фазы составляет 0,1 М. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации натриевой соли Д2ЭГФК представлена на рис. 1.

Установлено, что с повышением концентрации экстрагента возрастают коэффициенты распределения. Однако, при использовании натриевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в качестве экстрагента для РЗЭ наблюдается образование третьей фазы при концентрации экстрагента более 0,05 М. Элементы тяжелой группы (Тб) извлекаются в органическую фазу лучше, чем элементы средней группы (Gd).

Методом изомольных серий была изучена экстракция гадолиния и тербия из низкокислотных нитратных растворов. Зависимость коэффициентов распределения лантаноида от концентрации ТОМАН носит возрастающий характер, причем элементы тяжелой группы экстрагируются лучше, чем элементы средней группы. Максимальные коэффициенты распределения для гадолиния и тербия составляют 0,06 и 0,08 соответственно. Растворы органических фаз для каждой точки готовились отдельно, растворением в объеме декана необходимого объема ТОМАН и Na-D2ЭГФК , с добавлением 10 об.% деканола.

Ранее в работе [4] отмечалось, что добавление ТОМАН в систему приводит к увеличению коэффициентов распределения. Однако, при добавлении ТОМАН к натриевой соли Д2ЭГФК увеличения коэффициентов распределения гадолиния не наблюдается, наблюдается снижение коэффициентов распределения в 5 раз. Добавление ТОМАН в систему приводит к увеличению области без образования третьей фазы. При экстракции смесью ТОМАН- Na-D2ЭГФК образование третьей фазы наблюдается при концентрации натриевой соли более 0,1 М. С увеличением концентрации натриевой соли Д2ЭГФК в смеси экстрагентов увеличиваются коэффициенты распределения.

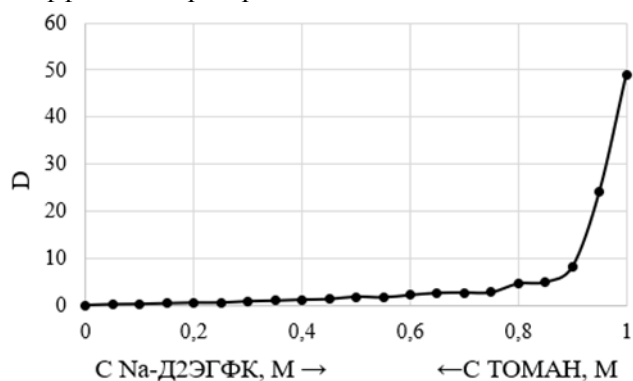


Рис. 2. Зависимость D_{Gd} от состава смеси Na-D2ЭГФК-ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

На основании полученных экспериментальных данных был рассчитан синергетный эффект. Установлено, что области синергетной экстракции для тербия простирается от 0,05 М Na-D2ЭГФК – 0,95

М ТОМАН до 0,45 М Na-Д2ЭГФК – 0,65 М ТОМАН и от 0,85 М Na-Д2ЭГФК – 0,15 М ТОМАН до 0,95 М Na-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН, а для гадолиния области синергетной экстракции от 0,05 М Na-Д2ЭГФК – 0,95 М ТОМАН до 0,2 М Na-Д2ЭГФК – 0,8 М ТОМАН. Таким образом, различие в положении синергетных максимумов могут служить основой для создания технологии разделения редкоземельных элементов среднетяжелой группы на среднюю и тяжелую по линии Gd/Tb.

Заключение

Таким образом, исследована натриевая соль ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в качестве экстрагента для извлечения редкоземельных элементов среднетяжелой группы. Показано, что при экстракции РЗЭ Na-Д2ЭГФК наблюдается образование третьей фазы при концентрации экстрагента более 0,05 М. Изучена экстракция редкоземельных элементов среднетяжелой группы смесями экстрагентов ТОМАН-Na-Д2ЭГФК. Установлено области синергетной экстракции для тербия и гадолиния. Показана принципиальная возможность разделения среднетяжелой группы редкоземельных элементов по линии Gd/Tb.

Список литературы

1. Кудреватых Н. В., Волегов А.С. Физика металлов. Редкоземельные металлы и их соединения: учебное пособие для вузов / М: Издательство Юрайт. 2024.С. 197

2. Твердов А., Жура А., Никишичев С. Обзор рынка редкоземельных металлов / Глобус. 2013. №. 1. С. 16

3. Metallurgia редкоземельных металлов / Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. М.:Металлургиздат, 2018. 732 с.

4. Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И. Разделение РЗЭ среднетяжелой группы из нитратных растворов синергетными смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты / ПРОБЛЕМЫ НАУКИ. ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ. Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции. Тула. 2022. Издательство: Аквариус. С. 272-279

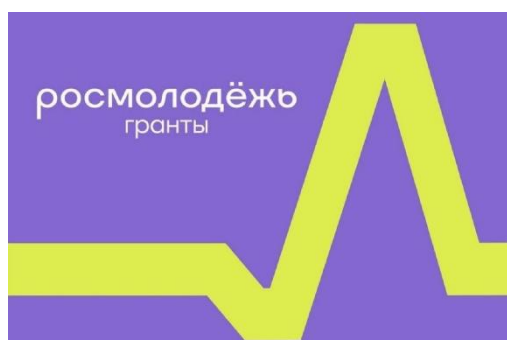
5. Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И. Разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы синергетными смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты / Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69. № 11. С. 1622-1630. DOI: 10.31857/S0044457X24110111

6. Дедов В.Б., Калининченко Б.С., Трухляев П.С. и др. Новый эффективный метод очистки ди-2-этилгексилового эфира ортофосфорной кислоты (Д2ЭГФК) // Препринт Института атомной энергии им. И.В. Курчатова. 1977. 24 с.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодѣжи
(Росмолодѣжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 8 (292)

Компьютерная верстка: Верхососова А.И.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9