

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 9

Москва
2023

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

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

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVII,
У78 № 9 (271). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 148 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2023», XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Инженерная физическая химия

(радиационная химия, химия и технология изотопов и редких элементов)

Артемова А.Д., Пономарев И.В., Трусова Е.А., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Роль листов графена в формировании гибридной структуры на основе нано- CeO_2	6
Большакова И.А., Ларенков А.А., Розенкевич М.Б. Разделение генераторной пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ на твердофазных экстрагентах для синтеза радиофармацевтических препаратов с иттрием-90	11
Малышев А.В., Бубнов А.С., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Исследование функциональных свойств бентонита, модифицированного металлическим серебром, как компонента инженерного барьера безопасности в хранилищах радиоактивных отходов	15
Вязовова А.С., Лобач И.П. Синтез нитрида бора химическим осаждением из газовой фазы	18
Иванов Д.В., Смирнова А.А., Чижевская С.В. Разработка новых подходов к моделированию методами молекулярной динамики процесса остекловывания радиоактивных отходов	21
Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Синергетная экстракция эрбия и гольмия из нитратных растворов смесями томан – аммониевая соль неодакановой кислоты в толуоле	25
Кузари Р.А., Токовой С.А., Симкин Ф.Ф., Рындя С.М., Смолянский А.С. Спектроскопия диффузного и зеркального отражения древесно-полимерных композитов, подвергнутых воздействию рентгеновского излучения с энергией 50 кэВ...30	30
Литвинцева А.С., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Разделение коллективного концентрата редкоземельных элементов в бикабонатных и карбонатных средах.....	34
Лукьянчиков И.Ю., Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Покальчук В.С. Влияние влажности на адсорбцию радона активированным углём	39
Марьян Д.А., Шимко В.Г., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Катализаторы на основе оксидов меди и цинка для изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды	42
Миронова Д.А., Куликова С.А., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е. Иммобилизация отработанного вакуумного масла с использованием магний-калий-фосфатной матрицы	45
Мирошин П.А., Ларенков А.А. Хроматографическое разделение генераторной пары $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ для синтеза радиофармпрепаратов на основе скандия-44	48
Мухина Е.А., Становова М.И., Мосеева В.С., Букин А.Н. Разработка нового типа комбинированного насадочно-каталитического элемента	51

Орехов А.В., Попов А.С., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Исследование массообменных характеристики изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа с использованием мембраны Nafion-212.....	54
Покальчук В.С., Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В. Зависимость коэффициентов адсорбции инертных газов для некоторых активированных углей от температуры	57
Рагулин И.Ю., Скворцов М.В., Кошечева А.М., Родин А.В., Понизов А.В. Исследование скорости выхода радионуклидов в газовую фазу из имитаторов водных растворов, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива	61
Распопова С.Н., Рагайран М.М., Магомедбеков Э.П., Трахтенберг Л.И., Смолянский А.С. Моделирование характеристик латентных треков ускоренных ионов ксенона в диапазоне энергий 0,1 МэВ – 4,0 ГэВ в полиэтилентерефталате с использованием программного обеспечения SRIM/TRIM и GEANT4	65
Сапранова А.А., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Оценка эффективности модифицирования пористых материалов оксидом серебра (I) с целью повышения сорбционных свойств по отношению к анионам иода в условиях ПГЗРО	70
Соколов П.А., Степанов С.И., Бояринцев А.В. Окислительное растворение имитатора отработавшего ядерного топлива жидкосолевого реактора в карбонатно-фторидных средах	73
Рыженкова М.А., Тюпина Е.А., Захарченко Е.А. Изучение возможности использования прямого ввода углеродных наноматериалов в плазму для определения РЗЭ, U и Th методом МС-ИСП	77
Тарганов И.Е., Буинцева Е.А., Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение кобальта при комплексной переработке отходов ренийсодержащих суперсплавов.....	80
Фокин Д.А., Покальчук В.С., Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В., Меркушкин А.О. Сравнительная эффективность улавливания радиоиода активированными углями, импрегнированными иодидами щелочноземельных металлов совместно с триэтилендиамином.....	83
Харькова С.А., Антонов А.Ю., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Анализ изотопной чистоты дейтерохлороформа методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием фурье	86
Фокин Д.А., Магомедбеков Э.П., Покальчук В.С., Обручиков А.В., Меркушкин А.О. Рентгенофазовый анализ иодидов некоторых щелочноземельных металлов в смеси с триэтилендиамином.....	89
Чепурнов А.С., Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Покальчук В.С. Влияние скорости потока газа на кинетический коэффициент динамической адсорбции радона на активированном угле	92
Шеламаев К.В., Родин А.В., Клименко О.М. Оценка термической стабильности твердого экстрагента на основе трибутилфосфата в условиях доизвлечения актинидов при переработке отработавшего ядерного топлива быстрых реакторов.....	95

Борисов М.Д., Иванов П.И., Иванова С.Н., Хорошилов А.В. Определение изотопного состава углерода в диоксиде углерода методом хромато-масс-спектрометрии	99
Борисов М.Д., Морозова Д.А., Князева А.С., Иванов П.И., Хорошилов А.В. Исследование поглощения диоксида углерода водными растворами моноэтаноламина	102
Глотов М.С., Коновалов Н.И., Мосеева В.С., Букин А.Н. Исследование структуры потоков в смешанных слоях катализатора и насадки.....	105
Ефимов С.А., Фоминых А.А., Пшеницын М.Б., Антонов А.Ю., Боева О.А. Термопрограммируемое восстановление и окисление в исследовании наночастиц серебра и золота.....	108
Затонских А.Д., Идрисов В.О., Жуков А.В., Чижевская С.В. Синтез маловодного гидроксида циркония методом гетерофазной конверсии	112
Козлов П.П., Тюпина Е.А. Обоснование выбора цементных материалов как компонента системы инженерных барьеров ПГЗРО с точки зрения физико-механических свойств.....	115
Королева Е.О., Фекличев А.Д., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Получение ZrO₂, стабилизированного РЗЭ, с использованием экстракционно-пиролитического метода.....	119
Ланин Л.О. Пшеницын М.Б., Конопацкий А.С., Боева О.А. Проявление синергизма в поверхностных свойствах биметаллических наночастиц системы Ag-Cu	122
Панюкова Н.С., Иванов П.И., Хорошилов А.В. Исследование процесса образования аминотартратного комплекса борной кислоты для концентрирования изотопа бор-11	125
Прядко А.В., Тюпина Е.А., Тодавчич А.В., Сердюк Е.А., Приходько А.С. Влияние модифицирования пористых материалов на сорбционную способность к I-131.....	128
Пшеницын М.Б., Герасев Н.С., Конопацкий А.С., Боева О.А. Сравнение каталитических свойств моно- и биметаллических наночастиц на основе серебра и меди в реакции низкотемпературной конверсии протия	131
Пшеницын М.Б., Ланин Л.О., Конопацкий А.С., Боева О.А. Магнитные свойства биметаллических наночастиц Ag-Cu в области высоких и низких температур.....	134
Пшеницын М.Б., Нигматуллина Э.Р., Конопацкий А.С., Боева О.А. Каталитические свойства моно- и биметаллических наночастиц системы Ag-Cu в реакции дейтеро-водородного обмена.....	137
Рошупкина Д.А., Сергиенко А.С., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А., Растунова И.Л. Восстановление вольтамперных характеристик электролизеров с твердополимерной мембраной типа NAFION	140
Франкив С.О, Бояринцев А.В., Скуратова Е.А., Жуков Г.А., Степанов С.И. Экстракционное извлечение и очистка урана(VI) из карбонатных растворов на многоступенчатом противоточном каскаде	143

УДК 621.762.2

Артемова А.Д., Пономарев И.В., Трусова Е.А., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

Роль листов графена в формировании гибридной структуры на основе нано- CeO_2

Артемова Анна Дмитриевна – студентка 4-го курса кафедры Технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; artemova.anna.dm@gmail.com

Пономарев Иван Васильевич – аспирант 1-го года ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук», Россия, Москва, 119334, Ленинский пр-кт, д. 49.

Трусова Елена Алексеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук», Россия, Москва, 119334, Ленинский пр-кт, д. 49.

Бояринцев Александр Валентинович – кандидат химических наук, доцент кафедры Технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

Степанов Сергей Илларионович – доктор химических наук, 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.

Предложен способ синтеза гибридной наноструктуры на основе CeO_2 и графена, листы которого равномерно распределены в объеме на наномасштабе. Установлено, что под влиянием зонной структуры графена кристаллизация нано- CeO_2 на его листах приводит к уменьшению размеров кристаллитов по сравнению с чистым CeO_2 примерно на четверть и повышению доли деформаций в решетке более чем в 30 раз. Полученный композит является перспективным при разработке новых материалов для малоразмерных устройств, востребованных в электронике и энергетике.

Ключевые слова: нано- CeO_2 , гибридные наноструктуры на основе графена, сонохимическое получение графена, золь-гель

THE ROLE OF GRAPHENE SHEETS IN THE FORMATION OF A HYBRID STRUCTURE BASED ON NANO- CeO_2

Artemova A.D.¹, Ponomarev I.V.², Trusova E.A.², Boyarintsev A.V.¹, Stepanov S.I.¹

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

²Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, Russian Federation

A method for synthesizing a hybrid nanostructure based on CeO_2 and graphene, graphene, the sheets of which are uniformly distributed in volume at the nanoscale, is proposed. It has been determined that under the impact of the band structure of graphene, the crystallization of nano- CeO_2 on its sheets leads to a decrease in the size of crystallites compared to pure CeO_2 by about a quarter and an increase in fraction of crystal lattice deformations by more than 30 times. The resulting composite is promising in the development of new materials for small-sized devices in demand in electronics and energy.

Key words: nano- CeO_2 , graphene-based hybrid nanostructures, sonochemical production of graphene, sol-gel

Введение

В настоящее время энергетическая отрасль испытывает недостаток материалов с повышенной емкостью заряда, необходимых при проектировании современных малоразмерных электронных устройств. Практически все современные суперконденсаторы страдают рядом недостатков, основным из которых является низкая плотность заряда по сравнению с обычными батареями. Недавно было показано, что использование графена в качестве компонента материалов для электродов электрохимических суперконденсаторов позволяет достигать высокой емкости устройств и превосходной стабильности в работе (до 2000 циклов) [1-3].

Графен является одним из идеальных электродных материалов для суперконденсаторов благодаря высоким удельной поверхности и электропроводности. В настоящее время наиболее часто используемым методом получения графена является восстановление оксида графена (ОГ) [4]. Однако сильное π - π взаимодействие между листами графена при восстановлении делает графен склонным к агрегации, что существенно понижает его емкость.

Поэтому предотвращение агрегации листов графена является одной из актуальных проблем, решение которой приблизит нас к созданию материалов с повышенной емкостью для новых суперконденсаторов. С этой целью в пространство между листами графена предложено вводить частицы оксидов металлов [5,6].

Особый интерес в настоящее время представляют наноструктурированные композиты на основе графеновых листов и диоксида церия, которые востребованы в производстве суперконденсаторов, электродов литий-ионных батарей, газовых сенсоров, носителей лекарственных препаратов, (фото)катализаторов, нанопокровов для защиты от коррозии и др. [7-10]. Как известно, важным компонентом литий-воздушных аккумуляторов является кислородный электрод, который обеспечивает реакции восстановления кислорода в процессе разрядки и окисления Li_2O_2 – при зарядке, при этом его работа в большой степени зависит от подвижности электронов в материале [8]. Для обеспечения эффективной работы графен в композите должен содержать минимальное количество кислорода, а также быть равномерно распределен в объеме материала; при этом его

содержание не должно превышать 2 масс.%. Соблюдение этих двух требований сопряжено с рядом трудностей. Хорошо расслоенная слоистая структура графена и мезопористая структура металл-оксидного компонента материала будут способствовать повышению каталитической активности и обеспечат высокую емкость заряда.

Так, например, путем создания слоистой наноструктуры гибридного материала на основе графена и MnO_2 были достигнуты высокие показатели скорости переноса ионов электролита и особенно электронов через электродную матрицу, что позволило создать материал с превосходными электрохимическими характеристиками. Емкость такого электрода сохранялась на уровне 95% от первоначальной даже после 15000 циклов [5].

Структуры, в которых чередуются нанометровые слои графена и оксидов никеля, кобальта или рутения также привлекают внимание разработчиков как перспективные, и в этой области результатов можно ожидать в ближайшее время. Все перечисленные композиты на основе графена и оксидов металлов оцениваются в настоящее время как перспективные для разработки на их основе материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами для микроэлектроники, фотоэлектрических систем, химических датчиков и устройств для хранения и преобразования энергии.

Однако следует заметить, что в настоящее время в композитах типа «графен – оксид металла» чаще всего используют ОГ или восстановленный оксид графена (ВОГ), получаемые методом Хаммерса. Практика показывает, что ВОГ не обладает всем комплексом уникальных электронных свойств, присущих бескислородному графену. Кроме того синтез ОГ и его последующее восстановление требуют «жестких» условий – сильных окислителей, таких как $KMnO_4$ и серная кислота, и токсичных восстановителей.

В ИМЕТ РАН разработан способ получения гибридных наноструктур на основе бескислородного (неокисленного) графена и нанокристаллических оксидов металлов [11], сочетающий в себе золь-гель синтез и ультразвуковую эксфолиацию графеновых листов с поверхности синтетического графита в органической или органо-неорганической средах [12,13]. Цель настоящего исследования – разработка способа синтеза в «мягких» условиях наноструктурированного гибридного порошка графен- CeO_2 и изучение его физико-химических свойств, установление роли графена в формировании гибридной структуры.

Экспериментальная часть

Синтез композита проводили в три стадии (схема на Рис. 1). На первой стадии получали суспензию графена в эмульсии N,N -диметилноктиламин-вода (ДМОА-вода) при $pH=3$ по ранее разработанной методике [13]. Порошок графита смешивали с деионизованной водой, полученной на установке обратного осмоса Raifil, и добавляли в суспензию ДМОА и подкисляли HNO_3 . Образовавшийся коллоид подвергали ультразвуковой

обработке в установке Sonoswiss SW1H (200 Вт, 38 кГц) в течение 1 ч. После 22-24-часовой седиментации и ступенчатой декантации была получена целевая фракция суспензии графена.

На второй стадии синтезировали церийсодержащий золь: в 0,05М водный раствор $Ce(NO_3)_3$ добавляли спиртовой раствор стабилизатора золь ДМОА и комплексообразователь (ацетилацетон, $AcAcH$). Золеобразование проводили при 87-90°C. На заключительной стадии золь при перемешивании соединяли с полученной фракцией графена и упаривали до состояния геля, который затем подвергали термической обработке в печи на воздухе при 500°C в течение 1 ч.

Образцы композитов были изучены с использованием комплекса инструментальных методов, включающего просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) с дифракцией электронов (LEO 912 ab Omega Carl Zeiss), просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР, JEM 2010 (JEOL Ltd.), рентгеновскую дифракцию (SHIMADZU XRD-6000 с базой данных JCPDS) и элементный анализ на углерод («Лесо», модель CS-600).

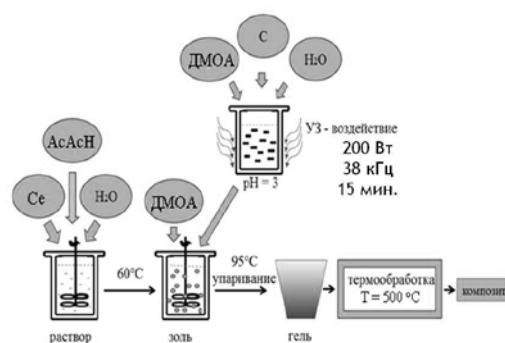


Рис. 1. Схема синтеза порошков композита графен- CeO_2 .

Для изучения динамики формирования наноструктурированного композита в интервале температур 300-500°C было проведено исследование морфологии ксерогеля-интермедиата, термообработка которого была приостановлена при температуре 350°C. На Рис. 2 представлены данные ПЭМ для композитного ксерогеля, полученного при 350°C после прекращения потери массы, т.е. после полного разложения органических компонентов реакционной смеси. На Рис. 2а и 2б отчетливо видно, что порошок ксерогеля состоял из агломератов с размерами 40-70 нм, включающих дискретные частицы с размерами 2-7 нм. При этом внутри агломератов практически все частицы имели одинаковые размеры и были разделены прозрачными прослойками толщиной не более 2 нм. Темнопольное изображение также свидетельствует о наличии в составе агломератов дискретных частиц с размерами 2-7 нм (Рис. 2в). Дифракция электронов на Рис. 2г показывает, что частицы порошка состоят из множества разноориентированных листов графена (рефлексы выделены окружностями) и наночастиц слабокристаллизованной фазы CeO_2 .

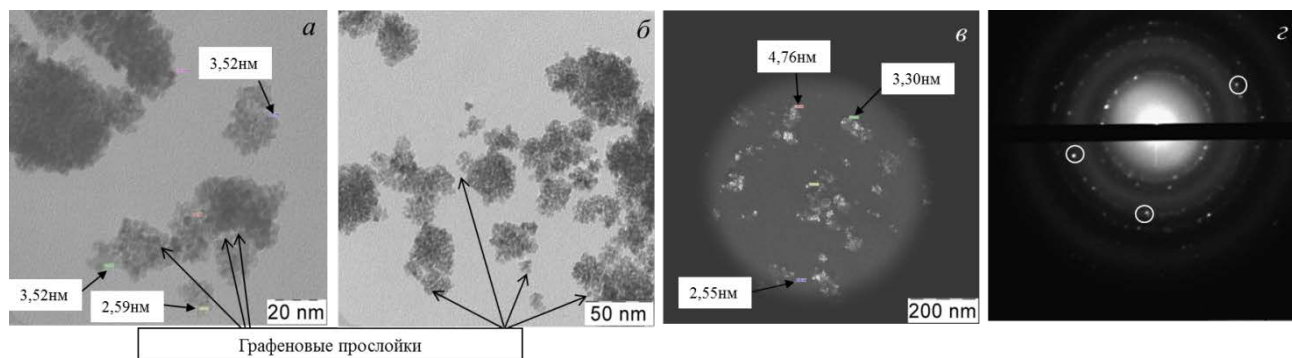


Рис. 2. Данные ПЭМ для ксерогеля (при 350°C), предшественника композита графен-CeO₂: светлопольные (а, б) и темнопольное (в) изображения и дифракция электронов участка образца, показанного на Рис. 2в (г).

Дальнейшая термообработка композитного порошка при повышении температуры до 500°C, при которой его выдерживали в течение 1ч, приводила к окончательной кристаллизации CeO₂ в присутствии графена. Данные ПЭМ для полученного при 500°C окристаллизованного композита, приведенные на Рис. 3, показывают, что повышение температуры термообработки не приводит к существенному укрупнению агломератов. Однако размеры кристаллитов внутри этих образований увеличиваются до 8-14 нм (Рис. 3а и 3б), что также подтверждается темнопольным изображением на Рис. 3в с автоматически измеренными размерами кристаллитов. На Рис. 3б показана толщина графеновых оболочек агломератов, составляющая 1-2 нм. Дифракция электронов для композита на Рис. 3г представляет собой результат наложения картин дифракции для графена и множества разноориентированных кристаллитов CeO₂.

Для сравнения на Рис. 4 представлены результаты ПЭМ для чистого нанопорошка CeO₂, полученного из того же золя, что и композит. Как хорошо видно, взятый образец состоял из агломератов нано- и субмикронных размеров (Рис. 4а-в), образованных разноориентированными нанокристаллами с размерами 2÷10×10÷50 нм. Очевидно, что в порошке чистого нано-CeO₂ размеры и кристаллитов CeO₂, и их агломератов значительно (практически кратно) превышают те же параметры для композита. Анализ картины дифракции электронов для агломерата, показанного на Рис. 4в, позволяет сделать вывод о том, что CeO₂ хорошо окристаллизован (Рис. 4г). Однако отличие от дифракции, приведенной на Рис. 3г, также является очевидным: оно заключается в большей упорядоченности кристаллов в агломерате и более высокой интенсивности рефлексов вследствие, вероятно, больших размеров кристаллитов CeO₂ в чистом нанопорошке.

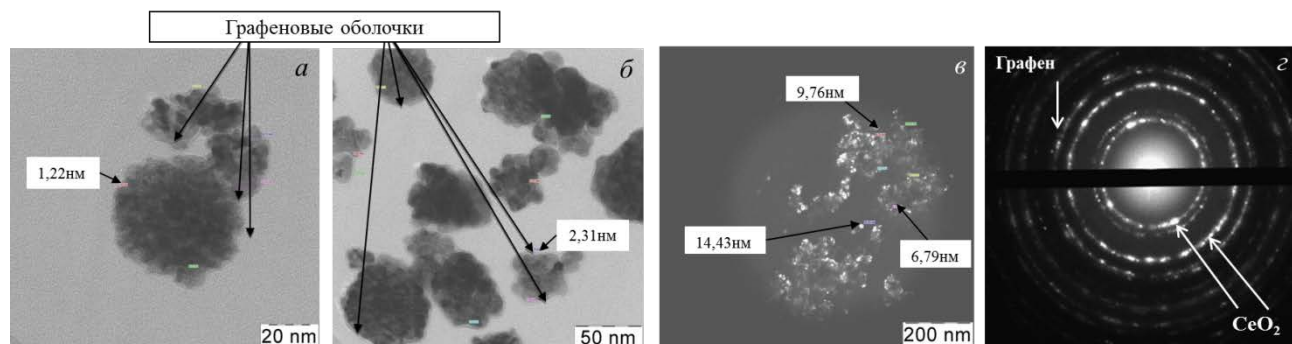


Рис. 3. Данные ПЭМ для композита графен-CeO₂, прокаленного при 500°C: изображения в светлом (а, б) и темном поле (в) и дифракция электронов (г). Содержание графена в композите составляло 0,5 масс. %.

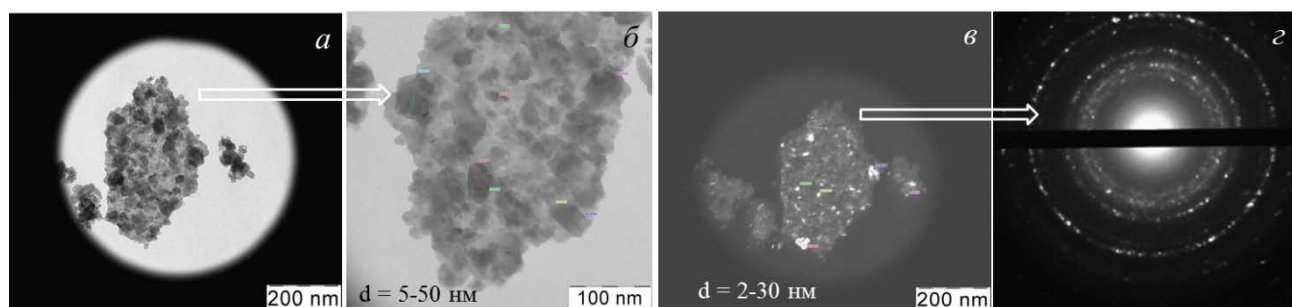


Рис. 4. Данные ПЭМ для чистого нано-CeO₂: светлопольные (а и б) и темнопольное (в) изображения и дифракция электронов для участка образца, показанного на Рис. 4а и 4в (г).

Рентгеновская дифракция (Рис. 5) обоих порошков, CeO_2 и композита графен- CeO_2 , соответствовала ГЦК решетке типа флюорита (карта JCPDS № 34-0394). Средний размер кристаллитов (по Коши) чистого CeO_2 , составлял 12,2 нм, в композите эта величина составляла 9,0 нм. Различия также наблюдались в доле деформаций кристаллической решетки флюорита: в случае композита она была более чем в 30 раз выше, чем в порошке чистого CeO_2 : 0,467% и 0,016% соответственно.

На Рис. 6 (слева) схематично показана фиксация на листах графена наночастиц Ce -содержащего золя, разделенных практически равными участками графена, как было показано выше методом ПЭМ (Рис. 2). Регулярность распределения капель по листу графена, по-видимому, обусловлена зонной структурой графена [14], проявляющейся в данном случае в упорядоченном распределении по его поверхности наночастиц золя. Это происходит в результате взаимодействия $2p_z$ -орбиталей графена и заряженного положительно внешнего слоя наночастиц золя. В ходе термообработки на поверхности графена происходит золь→гель переход, и при дальнейшем повышении температуры на месте образовавшихся «островков» геля происходит формирование центров кристаллизации оксида металла.

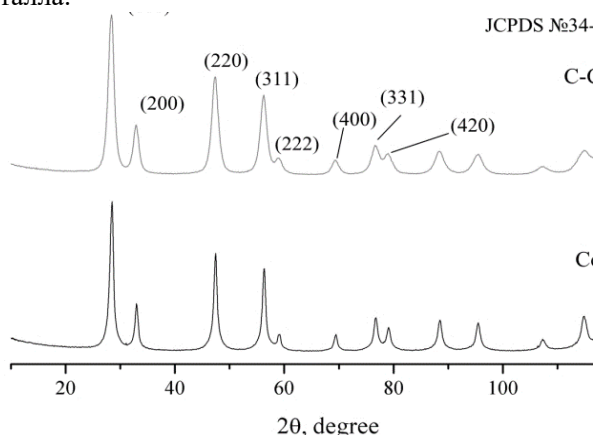


Рис. 5. Данные рентгеновской дифракции для порошков чистого CeO_2 и композита графен- CeO_2 . В обоих случаях идентификация проведена с использованием карты JCPDS № 34-0394.

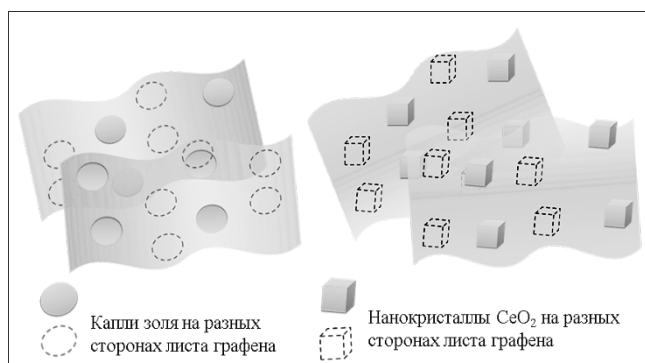


Рис. 6. Схемы формирования системы «суспензия графена – Ce -содержащий золь» и композита, образовавшегося в результате кристаллизации CeO_2 на листах графена.

Разложение органо-неорганического комплекса, как правило, завершается в области температур 340-360°C, и в интервале 360-500°C с изотермической выдержкой при 500°C в течение 1 ч формируются дискретные кристаллиты CeO_2 , которые практически регулярно распределены по листу графена с обеих сторон на местах фиксации исходных наночастиц золя (Рис. 6, справа).

Заключение

Таким образом, разработанный способ получения гибридной наноструктуры на основе бескислородного графена и CeO_2 позволяет достигать равномерного распределения компонентов в материале на наноуровне. Исследование морфологии и фазового состава показало, что это однофазная система со структурой флюорита в кубической сингонии.

Листы графена равномерно распределены в объеме композита, не образуя второй фазы. При этом установлено, что кристаллизация CeO_2 на листах графена приводит к повышению доли деформаций кристаллической решетки вследствие взаимодействия интерфейсных монослоев кристаллов с зонной структурой графена. Листы графена также препятствуют росту кристаллов, и размер последних в гибридной структуре, составляет не более 74% от размеров в чистом CeO_2 , полученном из того же золя в тех же условиях.

Полученный композит является перспективным при разработке новых материалов для малоразмерных устройств, востребованных в электронике и энергетике. Метод его получения легко адаптируется к отечественным условиям производства и по экологической приемлемости превосходит единственный используемый в настоящее время метод Хаммерса.

Исследование выполнено в ИМЕТ РАН в соответствии с госзаданием 075-01176-23-00.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Абрамчуку С.С. (МГУ) и к.х.н. Шелехову Е.В. (МИСиС) за инструментальное исследование синтезированных порошков.

Список литературы

1. Abdul-Aziz M.R.R., Hassan A., Abdel-Aty A.A.R. et al. High Performance Supercapacitor Based on Laser Induced Graphene for Wearable Devices // IEEE Access. 2020. 8. pp. 200573-200580.
2. Zhang J., Jiang J., Li H., Zhao X.S. A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes // Energy & Environmental Science. 2011. 4(10). pp. 4009-4015.
3. Zhai Z., Zhang L., Du T. et al. A review of carbon materials for supercapacitors // Materials & Design. 2022. 221. 19 p.
4. Wang Y., Shi Z., Huang Y. et al. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials // The Journal of Physical Chemistry C. 2009. 113 (30). pp. 13103-13107.

5. Yan J., Fan Z., Wei T. et al. Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO₂ composites as supercapacitor electrodes // *Carbon*. 2010. 48(13). pp. 3825-3833.
6. Wu G., Yang X., Hou C. et al. High volumetric energy density asymmetric fibrous supercapacitors with coaxial structure based on graphene/MnO₂ hybrid fibers // *ChemElectroChem*. 2020. 7(22). pp 4641-4648.
7. Kumar R., Agrawal A., Nagarale R.K. et al. High Performance Supercapacitors from Novel Metal-Doped Ceria-Decorated Aminated Graphene // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. 120(6). pp. 3107-3116.
8. Ahn C.H., Kalubarme R.S., Kim Y.H. et al. Graphene/doped ceria nano-blend for catalytic oxygen reduction in non-aqueous lithium-oxygen batteries // *Electrochimica Acta*. 2014. 117. pp. 18-25.
9. Rahman M.M. A Promising Coating of Nanostructured Graphene-Ceria Nanofillers in Polyurethane for Corrosion Protection // *NACE International Corrosion Conference Proceedings*. 2017. № 9217.
10. Ni X., Zhang J., Hong L. et al. Reduced graphene oxide@ceria nanocomposite-coated polymer microspheres as a highly active photocatalyst // *Colloids and Surfaces A*. 2019. 567. pp. 161-170.
11. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N. et al. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // *Diamond and Related Materials*. 2018. 85. P. 23-36.
12. Trusova E.A. Obtaining of Ultradispersed and Mesoporous Raw Products by Wet and Combined Methods // *Materials Science and Engineering. Conference Series*. 2013. 47. 6 p.
13. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N. et al. Sonochemical Preparation and Subsequent Fixation of Oxygen-Free Graphene Sheets at N,N-Dimethyloctylamine-Aqua Boundary // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018. 2018. pp. 1-11.
14. Luican A., Li G., Reina A. et al. Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers // *Physical Review Letters*. 2011. 106(12). 4 p.

УДК 544.58

Большакова И.А., Ларенков А.А., Розенкевич М.Б.

Разделение генераторной пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ на твердофазных экстрагентах для синтеза радиофармацевтических препаратов с иттрием-90

Большакова Ирина Андреевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ), e-mail: iren_bolshakova2000@mail.ru;

Розенкевич Михаил Борисович, д.х.н., профессор кафедры технологии изотопов и водородной энергетики. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Ларенков Антон Алексеевич, к.х.н., зав. лабораторией технологии и методов контроля РФП, зав. отделом радиационных технологий медицинского назначения ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И.Бурназяна ФМБА России, 123098, г. Москва, ул. Живописная, д. 46, с.14.

Оценена возможность выделения иттрия-90 из раствора материнского радионуклида стронция-90 (генератор $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) на твердофазных экстрагентах OASIS-HLB-HDEHP и TK221. Приводятся результаты экспериментов последовательного выделения ^{90}Y на смолах OASIS-HLB-HDEHP и TK221. Выход ^{90}Y достигает 91,5%, примесь ^{90}Sr в готовом растворе $< 10^{-5}\%$. На примере векторной молекулы DOTA-TATE показано, что полученный по разработанному способу раствор ^{90}Y пригоден для синтеза радиофармпрепаратов надлежащего качества (радиохимическая конверсия $\geq 98\%$).

Ключевые слова: разделение радионуклидов, твердофазные экстрагенты, радиофармпрепараты

SEPARATION OF $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ GENERATOR PAIR ON SOLID PHASE EXTRAGENTS FOR THE SYNTHESIS OF RADIOPHARMACEUTICALS WITH ITTRIUM-90

Bolshakova I.A., Rozenkevich M.B.

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

Larenkov A.A.

State Research Center — Burnasyan Federal Medical Biophysical Center of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia

The possibility of yttrium-90 separation from its parent radionuclide strontium-90 ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ generator) using OASIS-HLB-HDEHP and TK221 solid-phase extractants was evaluated. Experimental results of the sequential ^{90}Y extraction on OASIS-HLB-HDEHP and TK221 resins are presented. The yield of ^{90}Y reaches up to 91,5%, the ^{90}Sr impurity in the final preparation was $< 10^{-5}\%$. It was shown (on the example of DOTA-TATE molecule) that the obtained ^{90}Y solutions were suitable for synthesis of radiopharmaceuticals with proper yield (radiochemical conversion $\geq 98\%$).

Keywords: radionuclide separation, solid-phase extractants, radiopharmaceutical

^{90}Y является одним из ключевых терапевтических радионуклидов, используемых сегодня в мировой клинической практике. Это обусловлено достаточно удобными с точки зрения терапевтического применения ядерно-физическими характеристиками радионуклида: ^{90}Y представляет собой радиоизотоп с коротким периодом полураспада, равным 64 часам, испускающий высокоэнергетическое β -излучение с максимальной энергией 2,28 МэВ.

В настоящее время разработаны различные радиофармпрепараты (РФП) на основе ^{90}Y . Препарат на основе моноклональных антител «Зевалин» ($[^{90}\text{Y}]\text{Y}$ -ибритумамаба тиуксетан) применяется для лечения рецидивирующей лимфомы у взрослых пациентов, а также для консолидирующей терапии после достижения ремиссии у ранее не леченых пациентов с фолликулярной лимфомой. Лечение микросферами с инкорпорированным ^{90}Y используется для неоперабельных первичных и метастатических видов рака печени. Микросферы на основе альбумина крови человека диаметром 25-40 мкм, модифицированные хелаторами и меченые ^{90}Y , вводятся в сосуды, питающие опухоль, и разрушают ее. Такая методика позволяет остановить рост образований у 90% пациентов и увеличивает

продолжительность жизни в 4-5 раз по сравнению с другими стандартными методами лечения.^[1]

Главной задачей для успешного и безопасного клинического применения препаратов, синтезируемых на основе ^{90}Y , является необходимость достижения высокой радионуклидной чистоты. В соответствии с фармакопейными стандартами примесь стронция-90 в растворах ^{90}Y для синтеза РФП должна быть не более 0,002 % от активности ^{90}Y .^[2] Поскольку ^{90}Sr имеет свойство накапливаться в костной ткани и приводит к существенным дозовым нагрузкам на костный мозг. Поэтому особое внимание уделяется методам получения препаратов ^{90}Y высокой радиохимической и радионуклидной чистоты.

В литературе описаны некоторые методы получения препарата на основе ^{90}Y . Распространенным и эффективным методом выделения ^{90}Y является жидкостная экстракция. Данный способ имеет высокий радионуклидный выход, но является неудобным в исполнении, в процессе накапливается большое количество жидких радиоактивных отходов. Поэтому было решено перейти к поиску методики разделения на твердофазных экстрагентах, так как данная методика

сочетает в себе селективность жидкостной экстракции с простотой операций колоночной хроматографии.

Для выделения иттрия-90 из смеси $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ методом твердофазной экстракции было решено исследовать пригодность оригинальной смолы OASIS-HLB (OASIS® HLB Waters, США), представляющей собой макропористый сополимер, изготовленный из двух мономеров: липофильного дивинилбензола и гидрофильного N-винилпирролидона. Этот сорбент обладает уникальной способностью сохранять смачиваемость водой и удерживать широкий спектр неполярных органических экстрагентов. Смола OASIS-HLB, импрегнированная ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК, HDEHP), показала ранее высокую эффективность для выделения лютеция-177 для синтеза РФП.^[3]

Для изучения коэффициентов распределения ^{90}Y на смоле OASIS-HLB-HDEHP использовали ^{90}Y , полученный методом жидкостной экстракции из раствора $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. В качестве экстрагента использовалась 0,25М Д2ЭГФК в н-додекане.^[4] В результате проведения нескольких серий экстракций удалось получить выход ^{90}Y до 80%. Примесь ^{90}Sr составила до (0,0332±0,0047)%.

Для изучения коэффициентов распределения ^{90}Sr использовали исходный раствор $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Предварительно исходный раствор очищали на Sr-

селективной смоле Sr-resin.^[5] Это было необходимо для очистки раствора от химических примесей, образовавшихся в процессе радиолитического хранения раствора. Смола представляет собой 4,4'(5')-ди-т-бутилциклогексано-18-краун-6 эфир, растворенный в октаноле. Таким же образом подготавливали исходный раствор $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ для экстракции.

Коэффициенты распределения ^{90}Y и ^{90}Sr на смоле OASIS-HLB-HDEHP в статических условиях рассчитывали по формуле 1:

$$D = \frac{A_{\text{ТВ}}}{A_{\text{Ж}}} \times \frac{V_{\text{Ж}}}{m} = \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) \times \frac{V_{\text{Ж}}}{m}, \quad (1)$$

где $A_{\text{ТВ}}$ – активность твердой фазы; $A_{\text{Ж}}$ – активность жидкой фазы; I_0 – скорость счета исходного раствора, имп/с; I – скорость счета жидкой фазы, имп/с; $V_{\text{Ж}}$ – объем жидкой фазы, мл; m – масса сорбента, г.

Полученные коэффициенты представлены в таблице 1. ^{90}Y показал высокую сорбцию в слабокислых образцах, в то время как ^{90}Sr практически не сорбировался на смолу во всем диапазоне концентраций HCl. Полученные данные подтверждают пригодность использования твердофазного экстрагента OASIS-HLB-HDEHP для разделения пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, а наиболее подходящими для этого является раствор $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ в 0,05М HCl.

Таблица 1. Массовые коэффициенты распределения ^{90}Y и ^{90}Sr на смоле OASIS-HLB-HDEHP

№	Концентрация HCl в образце	^{90}Y		^{90}Sr	
		Dg, мл/г	σ	Dg, мл/г	σ
1	0,02 М	12939	2004	6,2	2,8
2	0,05 М	144907	10945	9,3	5,1
3	0,1 М	34766	11237	5,5	2,1
4	0,2 М	3721	17	9,3	5,3
5	0,3 М	682	66	9,2	4,7
6	0,4 М	312	47	15,3	7,1
7	0,5 М	157	30	12,8	6,8
8	0,6 М	161	21	10,0	6,1
9	0,7 М	101	32	16,6	7,3
10	0,8 М	91	10	8,9	4,0
11	0,9 М	56	14	7,1	2,6
12	1,0 М	63	17	8,2	3,4
13	2,0 М	23,6	6,8	9,2	4,9
14	3,0 М	9,6	4,3	10,3	5,5
15	4,0 М	19,3	5,9	5,4	1,7
16	5,0 М	27,3	4,7	6,6	2,9
17	6,0 М	27,2	4,8	9,8	4,5

Разделение $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ в динамических условиях проводили по схеме, представленной на рис 1. На начальных этапах экспериментов в качестве исходного раствора использовали ^{90}Y , полученный при помощи метода жидкостной экстракции. Это было необходимо для оценки химической формы иттрия после ТФЭ. Затем разделение проводили из исходной смеси $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, предварительно очищенной на Sr-resin.

Для очистки раствора ^{90}Y от следовых количеств ^{90}Sr , а также его конверсии в слабокислую среду использовали твердофазный экстрагент ТК221 (TrisKem International, Франция). Он представляет собой импрегнированную на инертный носитель смесь дигликолямина и фосфиноксида. ^{90}Y эффективно извлекается смолой ТК221 из солянокислой среды при повышенной кислотности ($\geq 2\text{M HCl}$), что позволяет использовать данную смолу в качестве второй ступени разделения.^[6]

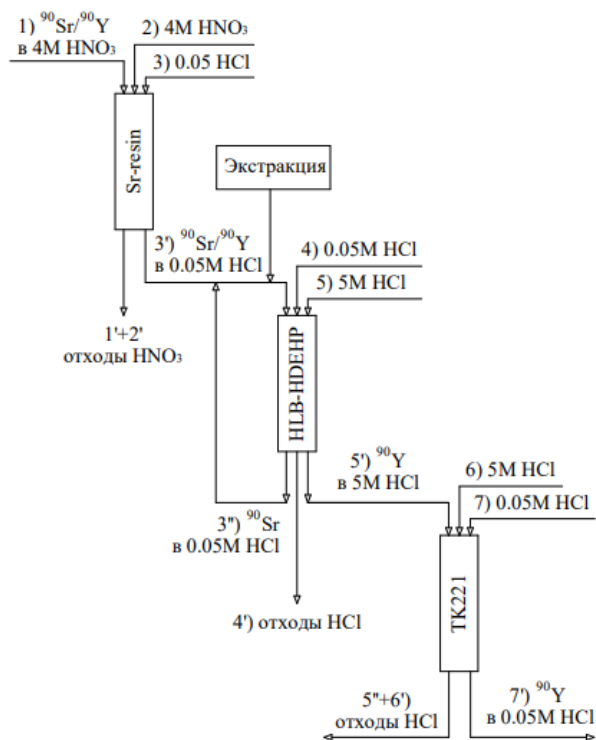


Рисунок 1. Схема разделения $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ на ТФЭ

В ходе разделения генетической пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ был достигнут выход ^{90}Y до 91,5 %. Примесь ^{90}Sr в готовом растворе составила $< 10^{-5}\%$. Результаты серии экспериментов по разделению представлены в таблице 2.

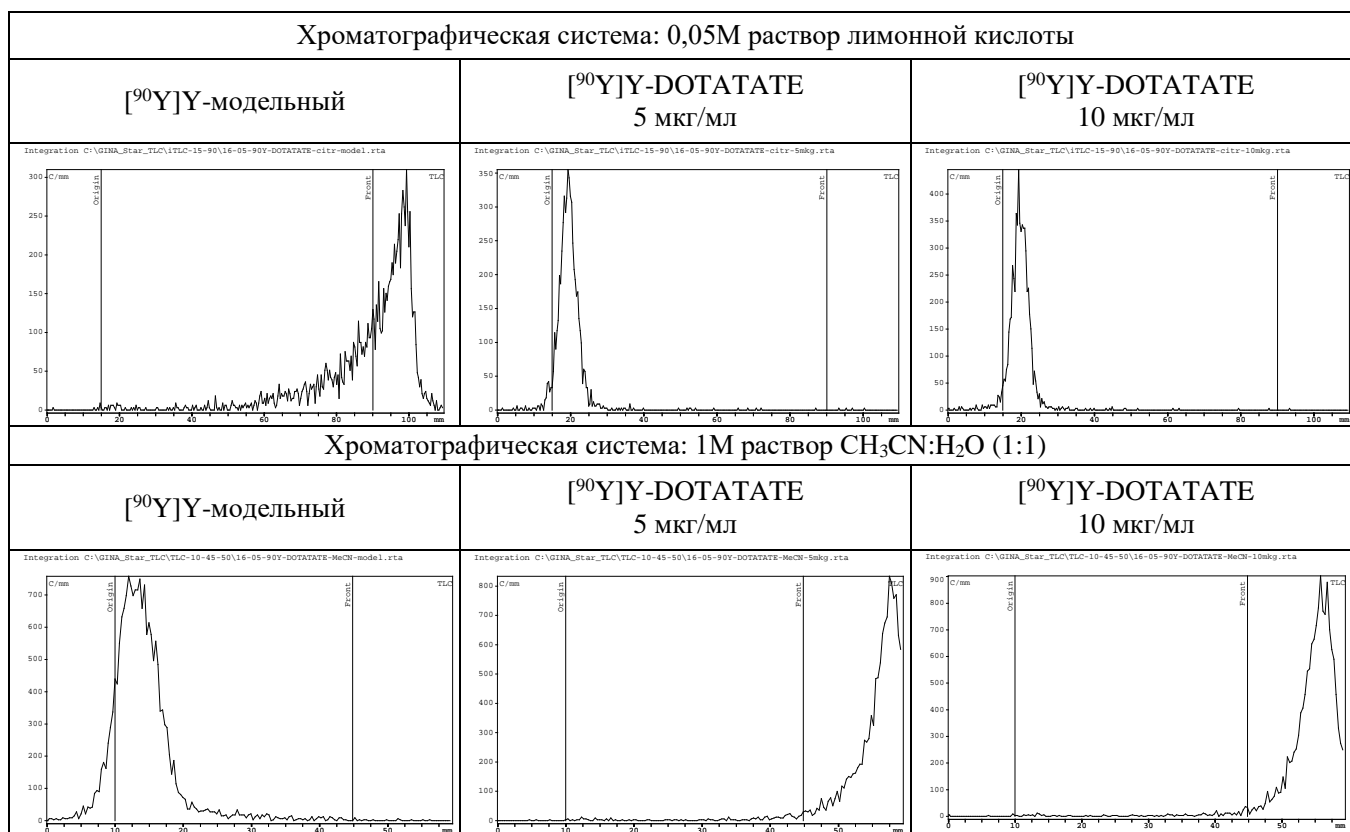
Полученный таким образом ^{90}Y использовали для синтеза РФП. В качестве векторной молекулы использовали DOTA-TATE. Были подготовлены растворы двух составов: $[\text{}^{90}\text{Y}]\text{YCl}_3$ без прекурсора (образец сравнения) и $[\text{}^{90}\text{Y}]\text{YCl}_3$ с добавлением различных концентраций DOTA-TATE. После чего провели синтез препарата $[\text{}^{90}\text{Y}]\text{Y-DOTA-TATE}$. Выход реакции образования комплекса оценивали методом тонкослойной хроматографии. Раствор без прекурсора использовали в качестве образца сравнения. Результаты ТСХ представлены в таблице 3.

На хроматограммах препаратов пик присутствует на старте, в отличие от хроматограммы для холостого образца в этой же системе, что свидетельствует об успешном завершении реакции образования комплекса $[\text{}^{90}\text{Y}]\text{Y-DOTA-TATE}$. На основе анализа хроматограмм можно утверждать, что радиохимический выход составил более 98%. Аналогичная картина была получена для препаратов в диапазоне $\text{pH}=(4-5)$, а также для концентрации прекурсора 20 мкг/мл.

Результаты ТСХ подтверждены анализом в трех хроматографических системах: 0,05M раствор лимонной кислоты, 1M раствор $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1), 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1). Во всех системах ярко выражена разница между «свободным» иттрием-90 в модельном растворе и связанным в комплекс с DOTA-TATE в препарате. Это означает, что ^{90}Y , полученный в результате последовательного разделения на твердофазных экстрагентах OASIS-HLB-HDEHP и ТК221, пригоден для синтеза РФП.

Таблица 2. Результаты выделения ^{90}Y на твердофазных экстрагентах

Активность исходного раствора $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Выход по активности					
	Колонка с OASIS-HLB-HDEHP			Колонка с ТК221		
	Обедненная фракция с ^{90}Sr	Элюат после промывки, %	Выход ^{90}Y , %	Обедненная фракция с ^{90}Sr	Элюат после промывки, %	Выход ^{90}Y , %
11,826 МБк	7,81	0,62	91,8	0,11	0,03	70,23
7,509 МБк	7,67	0,53	92,3	0,01	0,08	91,53
22,06 МБк	7,77	0,43	91,8	0,05	0,10	87,17

Таблица 3. Хроматограммы препарата [^{90}Y]Y-DOTA-TATE с разной концентрацией прекурсора

В рамках изучения технологии разделения генетической пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ было успешно проведено последовательное выделение иттрия-90 из раствора материнского радионуклида стронция-90 на твердофазных экстрагентах OASIS-HLB-HDENP и ТК221. Выход ^{90}Y , получаемого таким методом, достигает 91,5%, примесь ^{90}Sr в готовом растворе < 10-5%. На примере векторной молекулы DOTA-TATE показано, что полученный по разработанному способу раствор ^{90}Y пригоден для синтеза радиофармпрепаратов с радиохимическим выходом $\geq 98\%$.

Список литературы

1. Власова О. П. и др. Результаты доклинических испытаний эффективности радиофармпрепарата «ДТПА-микросферы альбумина, ^{90}Y » // Медицинская радиология и радиационная безопасность. – 2020. – Т. 65. – №. 5. – С. 60-67

2. Yttrium (^{90}Y) chloride solution for radiolabelling/ European Pharmacopoeia 10 Edition

3. Van So L., Morcos N. New SPE column packing material: Retention assessment method and its application for the radionuclide chromatographic separation // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 2008. – V. 277. – P. 651-661.

4. Šrank J. et al. Preparation of $^{90}\text{YCl}_3$ radiopharmaceutical precursor for nuclear medicine using technology of centrifugal extractors // Applied Radiation and Isotopes. – 2010. – V. 68. – №. 12. – P. 2163-2168

5. Методика Eichrom SRW01 Strontium-89,90 in Water - SR Resin/Triskem International. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f48e3b6ac8639.81483431/PS_SR-Resin_RU_160927.pdf (дата обращения 01.06.2022)

6. Triskem Infos №19-06.2020. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f043209a09931.26126502/tki-19--tk221-ru.pdf> (дата обращения 10.02.2022)

УДК 621.039.75

Мальшев А.В., Бубнов А.С., Прядко А.В., Тюпина Е.А.

Исследование функциональных свойств бентонита, модифицированного металлическим серебром, как компонента инженерного барьера безопасности в хранилищах радиоактивных отходов

Мальшев Артем Владимирович – студент 5-го курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;
Бубнов Александр Сергеевич – студент 4-го курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;
Прядко Артем Викторович – аспирант 4-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;
pryadko-a1557@yandex.ru.

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 площадь, дом 9.

Получен серебросодержащий сорбент, характеризующийся высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам ($95 \pm 14\%$) и устойчивостью в различных средах, включая высокосолевые. Данный материал может быть использован в качестве добавки в бентонитовом буфере для предотвращения распространения радиоактивного иода за пределы пункта геологического захоронения радиоактивных отходов.

Ключевые слова: бентонит, сорбция, иод, серебро, захоронение радиоактивных отходов

INVESTIGATION OF A SORBENT FOR ANIONIC FORMS OF RADIOACTIVE IODINE BASED ON BENTONITE FROM THE ZYRYANSKOYE DEPOSIT WITH METALLIC SILVER DEPOSITED ON THE SURFACE

Malyshev A. V., Bubnov A. S., Pryadko A. V., Tyupina E. A.

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

The silver-containing sorbent was obtained, characterized by high sorption properties with respect to iodide anions ($95 \pm 14\%$) and stability in various media including high-salt ones. This material can be used as an additive in a bentonite buffer to prevent the spread of radioactive iodine outside the deep geological repository of radioactive waste.

Key words: bentonite, sorption, iodine, silver, radioactive waste disposal

Введение

Утилизация ядерных отходов является глобальной проблемой на данном этапе развития атомной отрасли. Высокоактивные отходы (ВАО), составляющие всего 1% от всего количества отходов, обладают 99% от числа суммарной активности и представляют наибольшую опасность для окружающей среды за счет долгоживущих радионуклидов, отличающихся существенным тепловыделением на протяжении сотен тысяч лет и высокой мобильностью. На данный момент единственным безопасным способом захоронения ВАО признаны пункты глубинного захоронения (ПГЗРО) в геологических формациях [1].

Перед атомной промышленностью одной из актуальных проблем является задача обеспечения безопасности захоронения долгоживущих радионуклидов (в частности ^{129}I с периодом полураспада $1,57 \cdot 10^7$ лет). Переработанный ^{129}I поступает в хранилище в анионных формах I^- , IO_3^- и иодорганических соединений [2]. Все перечисленные формы с легкостью растворяются в подземной воде и мигрируют в окружающей среде [3, 4]. ПГЗРО включают в себя систему инженерных барьеров, предотвращающих миграцию радионуклидов в окружающую среду. В структуру защиты входят барьеры на основе бентонитовых глин [5], устойчивых к воздействию различных сред и материалов [6-9], способных поглощать катионы [10, 11], в том числе из органической фазы [12, 13].

Обладающие высокими сорбционными свойствами по отношению к катионам (таким как Cs^+ , Sr^{2+} , трансурановым элементам), бентониты не способны сорбировать анионы [14], поэтому актуально изучение модификации бентонитов для решения данной задачи.

Целью данной работы является получение серебросодержащего сорбента на основе бентонитовой глины, предназначенного для включения в состав инженерных барьеров безопасности для предотвращения миграции радиоиода в форме иодид-анионов за пределы ПГЗРО.

Экспериментальная часть

В работе исследовали природный бентонит месторождения Зырянское (Курганская область). Нанесение серебра с использованием гексаметилентетрамина (ГМТА) производили в соответствии с методикой, описанной в статье [15]. Метод основан на восстановлении гидроксида диамина серебра (реактива Толленса) формальдегидом, выделяющимся при термическом гидролизе ГМТА.

Рентгенофазовый анализ (РФА) модифицированных серебром образцов бентонита проводили на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия). Сканирующую электронную микроскопию и энергодисперсионную спектроскопию (СЭМ-ЭДС) проводили на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 (Tescan, Чехия).

Сорбционную способность образцов (с содержанием серебра 0,5-7%) определяли путем исследования сорбции микроколичеств ^{131}I в форме иодид-анионов из дистиллированной воды при комнатной температуре и соотношении Т:Ж = 1:100 и исходной удельной активности жидкой фазы $2 \cdot 10^3$ Бк/см³. После 1, 2, 4, 6 и 24 часов с начала эксперимента взвесь центрифугировали при 8000 об/мин в течение 10 минут, отбирали 2 см³ пробу жидкой фазы, определяли скорость счёта ^{131}I с помощью гамма-спектрометра «Мультрадгамма» (НТЦ «Амплитуда», Россия) и рассчитывали степень сорбции радиоиода S , % по выражению (1):

$$S = 100\% \cdot (I_0 - I)/I_0, \quad (1)$$

где I – скорость счёта ^{131}I в отобранной пробе жидкой фазы, I_0 – скорость счёта ^{131}I в пробе жидкой фазы, отобранной до начала эксперимента.

Для определения устойчивости полученного сорбента в различных средах на образцы бентонита с нанесённым серебром в течение 1 суток воздействовали дистиллированной водой, модельными водами Нижнеканского кристаллического массива [16], 1М растворами KNO_3 , K_2SO_4 , KCl и 6М HNO_3 , после чего определяли долю растворённого серебра титрованием по методу Фольгарда [17].

Обсуждение результатов

Результаты рентгенофазового анализа бентонита месторождения Зырянское с содержанием серебра 7% от массы навески породы представлены на рисунке 1.

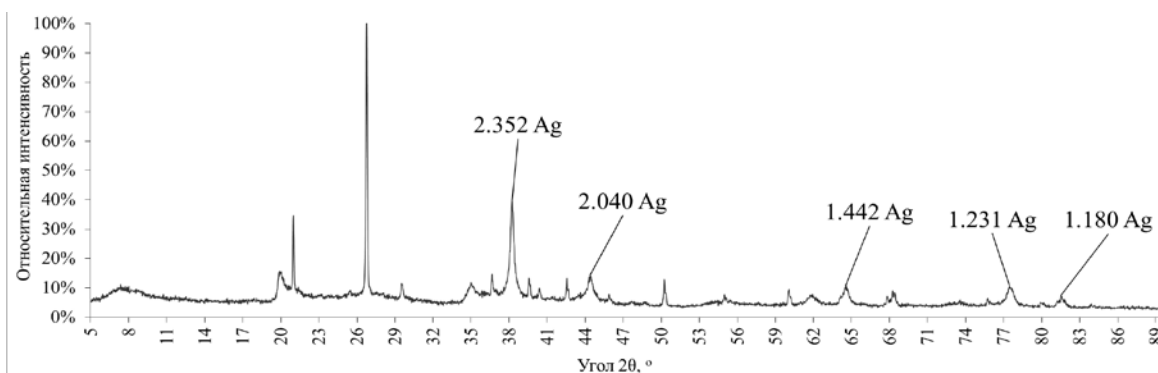


Рисунок 1. Рентгеновская дифрактограмма бентонита месторождения Зырянское с 7% серебра

На приведённой дифрактограмме видны отчётливые рефлексы при углах отклонения рентгеновского луча $38,23^\circ$; $44,38^\circ$; $64,55^\circ$; $77,44^\circ$ и $81,51^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 2,352; 2,040; 1,442; 1,231 и 1,180 ангстрем. Указанные межплоскостные расстояния характерны для элементарной ячейки кристаллической решётки металлического серебра Ag^0 . Рефлексы, соответствующие другим химическим формам серебра, отсутствуют. Таким образом, подтверждено нанесение серебра в форме металла на поверхность бентонита.

Результаты распределения серебра бентонита месторождения Зырянское с нанесённым на поверхность металлическим серебром в количестве 7% по серебру от массы навески породы приведены на рисунке 2.

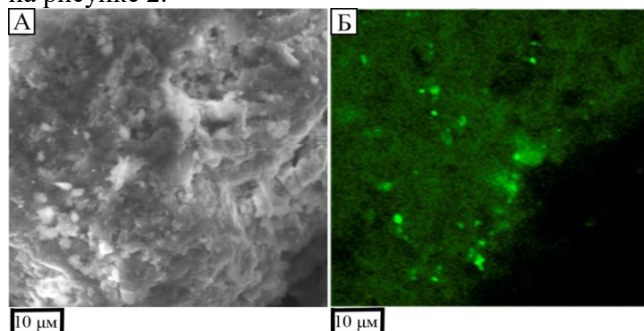


Рисунок 2. Микрофотография бентонита с серебром (А), рентгеновское картирование серебра (Б) области, показанной на рисунке 2А.

Из данных рентгеновского картирования (рис. 2) отмечено наличие в составе частиц модифицированного бентонита серебра, что подтверждает образование серебра в процессе модификации, при этом видно, что серебро распределено по поверхности бентонита равномерно.

Результаты исследования сорбционных свойств природного и модифицированных бентонитов показывают высокую сорбционную способность материала, модифицированного металлическим серебром в количестве 0,5-7% от массы исходного образца. В каждом случае равновесие устанавливалось в течение 1 часа, однако равновесная степень сорбции иода на бентоните с нанесённым серебром в количествах 1 и 7% составила $95 \pm 14\%$, в то время как на природном бентоните всего $32 \pm 13\%$.

Исследования взаимодействия различных сред с модифицированными бентонитами показали, что при воздействии дистиллированной воды, модельных вод Нижнеканского кристаллического массива и 1М растворов нитрата калия, сульфата калия и хлорида натрия вымывания нанесенного серебра не происходит. При воздействии 6М азотной кислоты в течение 1 суток растворяется около 60% серебра вне зависимости от нанесенного количества, что подтверждается в литературных источниках [18], однако следует отметить, что наличие высококонцентрированной азотной кислоты в ПГЗРО не предполагается.

Заключение

В результате исследований был получен серебросодержащий сорбент, характеризующийся высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам ($95\pm 14\%$) и устойчивостью в различных средах, включая высокосолевые. Полученный материал может быть использован в качестве добавки в бентонитовый буфер для предотвращения распространения радиоактивного иода за пределы ПГЗРО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-29-00607.

Список литературы

1. Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 188 с.
2. Riley B.J., Vienna J.D., Strachan D.M. et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – Volume 470. – P. 307 – 326.
3. Кулюхин С.А., Каменская А.Н., Коновалова Н.А. Химия радиоактивного иода в водных средах: фундаментальные и прикладные аспекты // *Радиохимия*. – 2011. – Том 53. №2 – С. 107 – 123.
4. Neeway J.J., Kaplan D.I., Bagwell C.E. et al. A review of the behavior of radioiodine in the subsurface at two DOE sites // *Science of the Total Environment*. – 2019. Volume 691. – P. 466 – 475.
5. Ahonen L., Korkeakoski P., Tiljander M. et al. Quality Assurance of the Bentonite Material. Posiva Working Report 2008-33. Finland, Eurajoki, 2008. – 126 p.
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, no. 6. – P. 3074.
7. Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов. *Успехи в химии и химической технологии*. — 2020. — Том 34. № 9 (232). — С. 17 – 19.
8. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment // *Sorption and Chromatography Processes*. – 2015. – Том 15. № 6. – С. 874 – 883.
9. 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. – 605.
10. Siroux B., Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling // *Applied Geochemistry*. – 2017. – Vol. 87. – P. 167 – 175.
11. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B. et al. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite // *Science of The Total Environment*. – 2018. – Volume 610. – P. 511 – 520.
12. E. A. Tyupina, A. B. Sazonov, Y. V. Sergeecheva et al. Application of thermally expanded graphite for the cementation of cesium and tritium containing waste oils // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2016. — Vol. 7, no. 2. — P. 196 – 203.
13. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – Том 25. № 6 (122). – С. 70 – 74.
14. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites // *Clay Minerals*. – 2018. – Vol 53. – pp. 745 – 763.
15. Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2021. – Том 21, № 1. – С. 26 – 32.
16. Rozov K.B., Rumynin V.G., Nikulenkov A.M. et al. Sorption of ^{137}Cs , ^{90}Sr , Se , ^{99}Tc , $^{152}(154)\text{Eu}$, $^{239}(240)\text{Pu}$ on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia) // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2018. – Volume 192. – P. 513 – 523.
17. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Книга вторая. Москва, Госхимиздат, 1961. – 552 с.
18. Karanfil T., Moro E.C., Serkiz S.M. Development and Testing of a Silver Chloride-Impregnated Activated Carbon for Aqueous Removal and Sequestration of Iodide // *Environmental Technology* – 2005. – Volume 26. – P. 1255 – 1262.

Вязова А.С., Лобач И.П.

Синтез нитрида бора химическим осаждением из газовой фазы

Вязова Анна Станиславовна – студент 3-го обучения кафедры технологии радиоактивных, редких и рассеянных элементов

Лобач Игорь Петрович – студент 3-го обучения кафедры технологии радиоактивных, редких и рассеянных элементов; igor.ru.lobach@gmail.com

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

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

В работе впервые использован высокотемпературный аммонолиз летучего низкомолекулярного прекурсора бора, синтезированного авторами из порошка аморфного бора сверхвысокой чистоты. Для обеспечения как качества получаемой информации по кинетике роста покрытий бора на монокристаллических подложках, так и объёма экспериментальных данных, разработан и успешно использован разнотемпературный держатель плоских подложек в диапазоне 800 - 1400 градусов Цельсия.

Ключевые слова: нитрид бора, адгезия, аммонолиз, кинетика, покрытия.

SYNTHESIS OF BORON NITRIDE BY CHEMICAL PRECIPITATION FROM THE GAS PHASE

Vyazovova A.S., Lobach I.P.

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

In the first time, high-temperature ammonolysis of volatile low-molecular-weight boron precursor synthesized by the authors from the powder of amorphous boron of ultrahigh purity. To ensure both the quality of the information obtained on the kinetics of the growth of boron nitride coatings monocrystalline substrates, and the volume of experimental data a multi-temperature holder of flat substrates in the range of 800 - 1400 degrees Celsius has been developed and successfully used.

Key words: boron nitride, adhesion, ammonolysis, kinetics, coatings.

Введение

Нитрид бора относится к числу перспективных высокотемпературных материалов с температурой плавления 2973 °С и стойкостью к окислению вплоть до 1100°С.

Известен синтез толстых слоёв нитрида бора аммонолизом газообразного трихлорида бора при 1800 °С.

Многочисленные исследования синтеза покрытий из нитрида бора при меньших температурах, с использованием как химического, так и плазмохимического осаждения позволили получать лишь тонкие, в доли микрометра и вплоть до однослойных толщин пленки нитрида бора с низкой адгезией покрытия.

Нитрид бора может использоваться в качестве теплоизоляционной защиты для печей индукционного обогрева и в производстве теплозащитных материалов благодаря своей способности хорошо изолировать электричество и тепло. Он также применяется в производстве электронных приборов в качестве электрического и теплового изолятора.

Нитрид бора широко используется в качестве высокотемпературной смазки и разделителя среды при работе с керамикой, металлами и стеклом. Он может быть применен в цветной металлургии для покрытия различных изделий. Также нитрид бора используется для синтеза сверхтвердых материалов с абразивной структурой.

В ядерной энергетике нитрид бора может быть использован в качестве поглотителя нейтронов в ядерных реакторах. Он обладает способностью

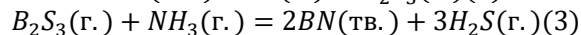
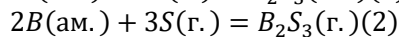
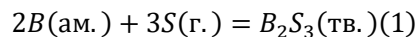
поглощать нейтроны, что делает его полезным материалом для контроля ядерной реакции [1].

В целом, нитрид бора является многофункциональным соединением, которое находит применение в различных областях благодаря своим уникальным свойствам.

Теоретическое обоснование

Изоэлектронный аналог углерода – нитрид бора также, подобно углероду образует несколько кристаллических модификаций. Однако, в отличие от углерода, графитовая структура нитрида бора (BN) – является диэлектриком. А кубический нитрид бора, вплоть до 1200°С является термодинамически стабильной фазой.

По нашему мнению, технологически привлекательным является химическое осаждение слоев BN из газофазных прекурсоров. Нами начато исследование получения нитрида бора аммонолизом паров сульфида бора – B_2S_3 в соответствии с реакциями:



Экспериментальной работе предшествовали термодинамические расчеты реакций (1), (2) и (3). Их результаты представлены на графиках Рис. 1, Рис. 2 и Рис. 3.

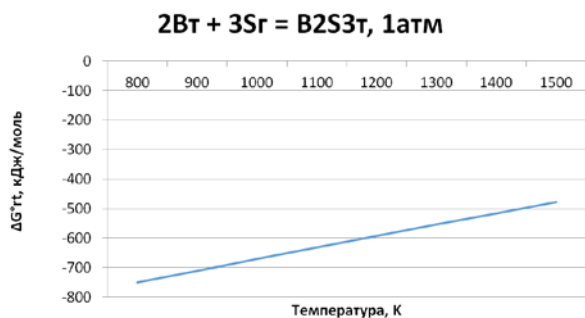


Рис. 1. Температурная зависимость энергии Гиббса для синтеза кристаллического прекурсора B_2S_3 .

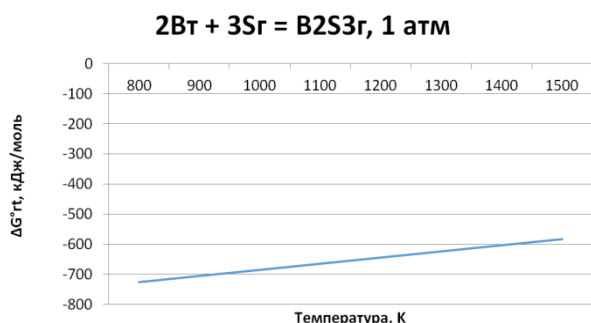


Рис. 2. Температурная зависимость энергии Гиббса для синтеза летучего прекурсора B_2S_3 .

Можно сказать при смене температурного режима до 1100°C твердый B_2S_3 переходит в газообразную форму, и мы продолжаем синтез прекурсора параллельно с синтезом нитрида бора.

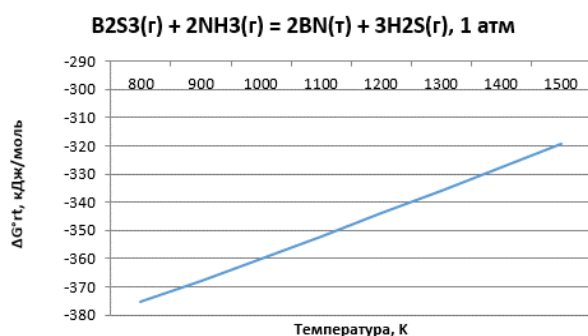


Рис. 3. Температурная зависимость энергии Гиббса для синтеза нитрида бора.

Для определения температуры испарения прекурсора B_2S_3 были использованы литературные данные [2] для построения графика равновесного давления паров B_2S_3 и B_4S_6 , Рис. 4.

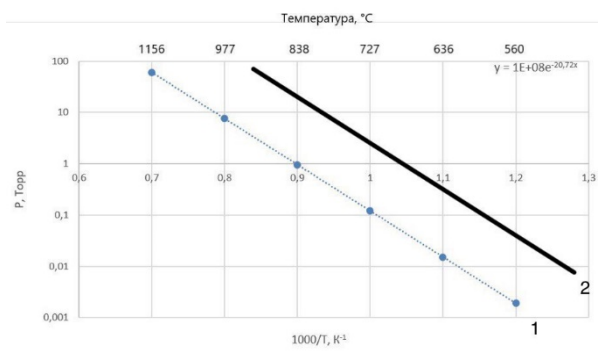


Рис. 4. Давление паров B_4S_6 (1) и B_2S_3 (2)

Экспериментальная установка

Синтез прекурсора проводился при температуре до 550°C в реакторе, Рис. 4. Конструкция лабораторного реактора предусматривала на первой стадии получение прекурсора путем взаимодействия увлекаемых потоком аргона паров серы с аморфным бором высокой чистоты, реакция (1).

Следующим этапом является образование покрытий из BN по реакции (3), протекающей на поверхности подложек при температуре $1000 - 1100^\circ\text{C}$. Нами разработан и испытан подложкодержатель с изменяемой температурой вдоль направления потока газов. Это позволит получать большую и надежную информацию о кинетике нанесения покрытия из нитрида бора в интервале температур $800 - 1100^\circ\text{C}$.

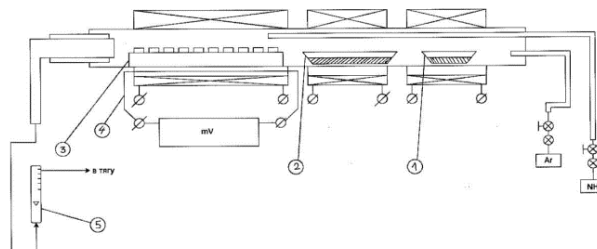


Рис.4. Реактор для синтеза нитрида бора из газовой фазы. 1 – источник серы, 2 – источник порошка аморфного бора, 3 – разнотемпературный подложкодержатель, 4 – термопара, 5 – ротаметры.

Таблица 1. Сводные результаты исследования изменения массы образцов

№	название	$m_{\text{исх}}$	$m_{\text{кон}}$	Δm
1	алмаз	0,0347	0,0347	0,0
2	алмаз	0,0396	0,0397	+0,0001
3	алмаз	0,0392	0,0392	0,0
4	алмаз	0,0290	0,0290	0,0
5	алмаз	0,0366	0,0367	+0,0001
6	сапфир	0,0312	0,0314	+0,0002
7	сапфир	0,0418	0,0420	+0,0002
8	п. кремний	0,0093	0,0107	+0,0014
9	кремний	0,0138	0,0139	+0,0001
10	п. нитрид бора	0,0506	0,0507	+0,0001

Результаты экспериментов

В результате первых экспериментов были получены покрытия на подложках из полупроводникового кремния, полупроводникового кремния, покрытого порошком кубического нитрида бора, плоскопараллельных образцах природного алмаза, сапфира и промышленного пиролитического нитрида бора, полученного при температуре 1800 °С.

С наибольшей легкостью покрытие пиролитическим нитридом бора происходило на поверхности порошков из кубического нитрида бора, нанесенных на поверхность полупроводникового кремния, а также на пластинах лейкосапфира. Наименьшее повышение массы подложек наблюдалось на образцах природного алмаза. На Раман-спектрометре Senterra (Bruker) пленки на поверхности алмаза обнаружили аморфное строение с характерной линией фотолюминесценцией 435 нм.

Следующим этапом работы будет исследование кинетики наращивания покрытий нитрида бора в зависимости от природы поверхности подложек, температур осаждения и соотношения прекурсоров $B_2S_3:NH_3$.

Вывод

В силу летучести прекурсоров, процесс перспективен для дальнейшего развития, что является ближайшей задачей исследователей.

Список использованной литературы

1. Нитрид бора: качества, состав, преимущества и практическое применение. — Текст : непосредственный // Молодой ученый. — 2018. — № 14 (200).
2. Chen, H.-Y., & Gilles, P. W. (1972). High molecular weight boron sulfides. VIII. Vapor pressures of $B_2S_3(g)$ and $B_4S_6(g)$ over stoichiometric B_2S_3 . The Journal of Physical Chemistry, 76(14), 2035–2038
3. Гоникберг, Марк Герцович. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях / Москва : Изд-во "Химия", 1969.
4. Вишняков А.В. Физическая химия : Учебник / А. В. Вишняков, Н. Ф. Кизим, 2012. - 839 с.
5. https://chemhelp.ru/handbook/tables/thermodynamic_data/
6. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора / В. Б. Шипило [и др.]; под ред. П. А. Витязя. – Минск: Беларус. навука, 2003. – 335 с.

УДК 621.039.7:666

Иванов Д.В., Смирнова А.А., Чижевская С.В.

Разработка новых подходов к моделированию методами молекулярной динамики процесса остекловывания радиоактивных отходов

Иванов Дмитрий Вячеславович – студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; id6800@mail.ru

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

Смирнова Анастасия Андреевна – к.х.н., научный сотрудник, кафедра радиохимии химического факультета; МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, 119991, Ленинские горы д. 1 с.10.

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

Установлены оптимальные условия моделирования методами молекулярной динамики процесса стеклования радиоактивных отходов. Разработан программный код для динамического анализа структуры стёкол при иммобилизации высокоактивных отходов, основанный на подсчёте количества связанных полиэдров стеклообразующих элементов. Разработанный код был успешно применен к смоделированной тестовой ячейке состава NaKSi_2O_5 .

Ключевые слова: радиоактивные отходы, иммобилизация, молекулярная динамика, моделирование, стекло.

DEVELOPMENT OF NEW APPROACHES TO MODELLING OF HIGH RADIOACTIVE WASTE VITRIFICATION BY MOLECULAR DYNAMICS METHODS

Ivanov D.V.¹, Smirnova A.A.², Chizhevskaya S.V.¹

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

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Optimal conditions were established for vitrification of radioactive waste modeling by molecular dynamics. A program code was developed for a dynamic analysis of glass structure. A new approach was based on a calculation of connected glass-forming element polyhedra numbers.. The developed code was successfully applied to a simulated NaKSi_2O_5 test cell.

Key words: radioactive waste, immobilization, molecular dynamics, modelling, glass.

Введение

Интенсивное развитие атомной энергетики приводит к тому, что с каждым годом растёт количество радиоактивных отходов, которые необходимо захоранивать. Наибольшую опасность для окружающей среды представляют высокоактивные отходы (ВАО), сохраняющие высокий уровень радиоактивности в течение сотен тысяч лет [1]. В основе захоронения ВАО лежит принцип мультибарьерной защиты, позволяющий надёжно изолировать отверждённые отходы в

глубокие геологические формации. Согласно этому принципу, первым и самым важным барьером является матрица с иммобилизованными компонентами ВАО, в роли которой могут выступать керамические материалы, оксидные стёкла и стеклокерамика [2].

В настоящее время практическое применение нашли только стеклянные матрицы, наиболее распространённые составы которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Наиболее распространённые составы стёкол для захоронения ВАО в разных странах [3]

Страна	Состав (в масс.%)
Бельгия	70.7P ₂ O ₅ ·7.1Al ₂ O ₃ ·22.2Fe ₂ O ₃
	52.7SiO ₂ ·13.2B ₂ O ₃ ·2.7Al ₂ O ₃ ·4.6CaO·2.2MgO·5.9Na ₂ O·18.7 отходы
Великобритания	47.2SiO ₂ ·16.9B ₂ O ₃ ·4.8Al ₂ O ₃ ·5.3MgO·8.4Na ₂ O·17.4 отходы
Германия	60.0SiO ₂ ·17.6B ₂ O ₃ ·3.1Al ₂ O ₃ ·5.3CaO·7.1Na ₂ O·6.9 отходы
Индия	30.0SiO ₂ ·20.0B ₂ O ₃ ·25.0PbO·5.0Na ₂ O·20.0 отходы
	34.1SiO ₂ ·6.4B ₂ O ₃ ·6.2TiO ₂ ·0.2Na ₂ O·9.3MnO·43.8 отходы
Россия	53.3P ₂ O ₅ ·15.8Al ₂ O ₃ ·1.6Fe ₂ O ₃ ·23.5Na ₂ O·5.8 отходы
США	49.8SiO ₂ ·8.0B ₂ O ₃ ·4.0Al ₂ O ₃ ·1.0CaO·1.4MgO·8.7Na ₂ O·27.1 отходы
	45.8SiO ₂ ·8.4B ₂ O ₃ ·6.1Al ₂ O ₃ ·11.4Fe ₂ O ₃ ·1.4MgO·9.1Na ₂ O·17.8отходы
	50.0SiO ₂ ·20.0B ₂ O ₃ ·5.0Al ₂ O ₃ ·25.0Na ₂ O
Франция	46.6SiO ₂ ·14.2B ₂ O ₃ ·5.0Al ₂ O ₃ ·2.9Fe ₂ O ₃ ·4.1CaO·10.0Na ₂ O·17.2 отходы
	54.9SiO ₂ ·16.9B ₂ O ₃ ·5.9Al ₂ O ₃ ·4.9CaO·11.9Na ₂ O·5.5 отходы
Япония	46.7SiO ₂ ·14.3B ₂ O ₃ ·5.0Al ₂ O ₃ ·3.0CaO·9.6Na ₂ O·21.4 отходы

Наиболее перспективными считаются матрицы из боросиликатного стекла (БСС), обладающие высокой гидролитической устойчивостью, радиационной стойкостью, невысокой стоимостью изготовления [2,3]. Одним из главных достоинств боросиликатного семейства стёкол по сравнению с их ближайшим конкурентом – натрийалюмофосфатными стёклами является высокая устойчивость БСС к кристаллизации. Способность к включению широкого спектра компонентов ВАО и возможность варьирования состава под определенный тип отходов выгодно отличает боросиликатные стёкла от керамических матриц. Однако при высоких радиационных нагрузках в матрицах происходят структурные изменения, влекущие за собой деградацию механических свойств, и, как следствие, – ухудшение их радиационной стойкости [4]. Кроме того, при накоплении большого числа радиационных повреждений возрастает вероятность образования кристаллических фаз, что может способствовать выходу компонентов ВАО за пределы стеклянной матрицы. Наибольшее влияние на разрушение структуры боросиликатного стекла оказывают ядра отдачи, образующиеся в результате α -распада [4-6]. Одно ядро отдачи способно вызывать каскад смещений нескольких тысяч атомов [7].

Известно, что свойства стекол определяются главным образом состоянием стеклообразующих компонентов, а именно – связанных между собой тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$ (B^{IV}) и треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ (B^{III}). Тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ соединены друг с другом через мостиковые атомы кислорода, причём количество мостиковых атомов в составе одного тетраэдра может варьировать от 0 до 4. Изменение радиационных свойств матриц под влиянием облучения связано прежде всего со снижением количества B^{IV} и ростом количества структур $[\text{SiO}_4]^{4-}$, содержащих большое число немостиковых атомов кислорода.

Иммобилизация ВАО подразумевает хранение отходов в течение сотен и тысяч лет. Отслеживание радиационной устойчивости матриц в течение столь продолжительного периода времени экспериментально невозможно. Облегчить задачу позволяет использование моделирования, в частности, методов молекулярной динамики [8]. Цель настоящей работы – разработка подходов к моделированию стёкол для иммобилизации ВАО и к оценке их радиационной устойчивости.

Экспериментальная часть

Моделирование выполнено с использованием программного пакета (п.п.) DL_POLY 4 [9], генерация исходной ячейки (рис. 1) стеклянной матрицы объёмом 8468 атомов и параметрами $48 \times 48 \times 48 \text{ \AA}$ – в программе rasmol [10]. Для визуализации смоделированной структуры применяли п.п. OVITO [11] и VMD [12], для обработки полученных данных – язык программирования Python 3.7 [13] и библиотеки scipy [14], pandas [15], numpy [16].

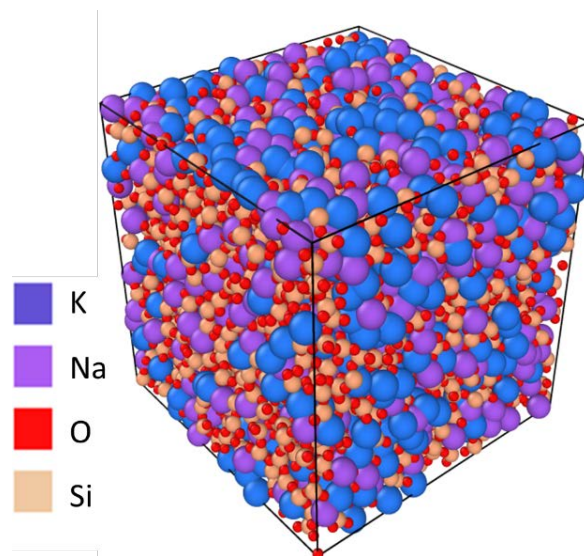


Рис.1. Моделируемая ячейка состава NaKSr_2O_5 .

На начальном этапе работы были опробованы разные подходы к моделированию структуры матрицы на примере простейшего прототипа кремниевого стекла состава NaKSr_2O_5 . Для подбора оптимальных условий моделирования методами молекулярной динамики процесса остекловывания были перебраны различные варианты ансамблей и температурных режимов на тестовой ячейке. Наилучшие результаты показал следующий алгоритм:

1. Моделирование расплава.

- начальная температура (3000К) должна быть в 2-2.5 раза больше температуры плавления стекла;
- выдерживание ячейки в условиях постоянного состава, фиксированных объёма и температуры (NVT-ансамбль) на протяжении 500 пс;
- релаксация структуры в условиях постоянного состава, фиксированных объёма и энергии (NVE-ансамбль) в течение 250 пс.

При таком подходе температурные колебания значительно уменьшились (рис. 2), а среднеквадратичное отклонение (СКО) пространственных положений атомов стабилизировалось (рис. 3), что свидетельствует об установившемся процессе.

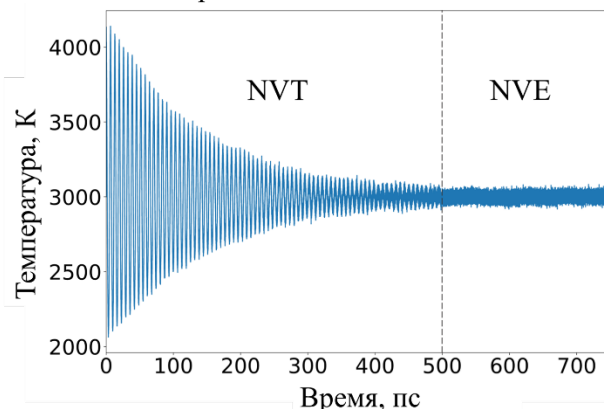


Рис.2. Колебания температуры ячейки при моделировании расплава

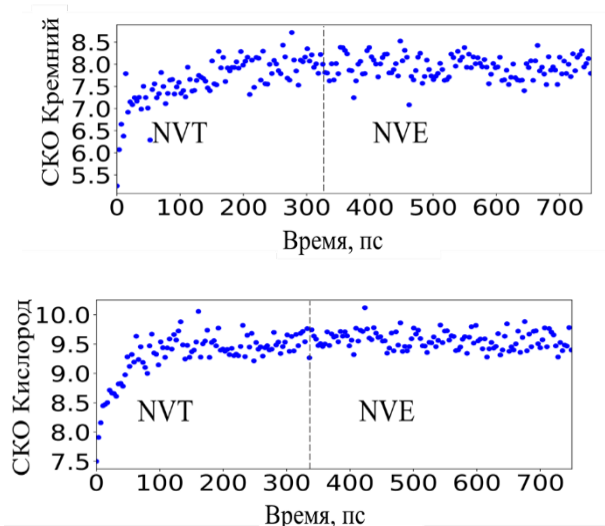


Рис.3. СКО атомов кислорода и кремния в ячейке NaKSi_2O_5 .

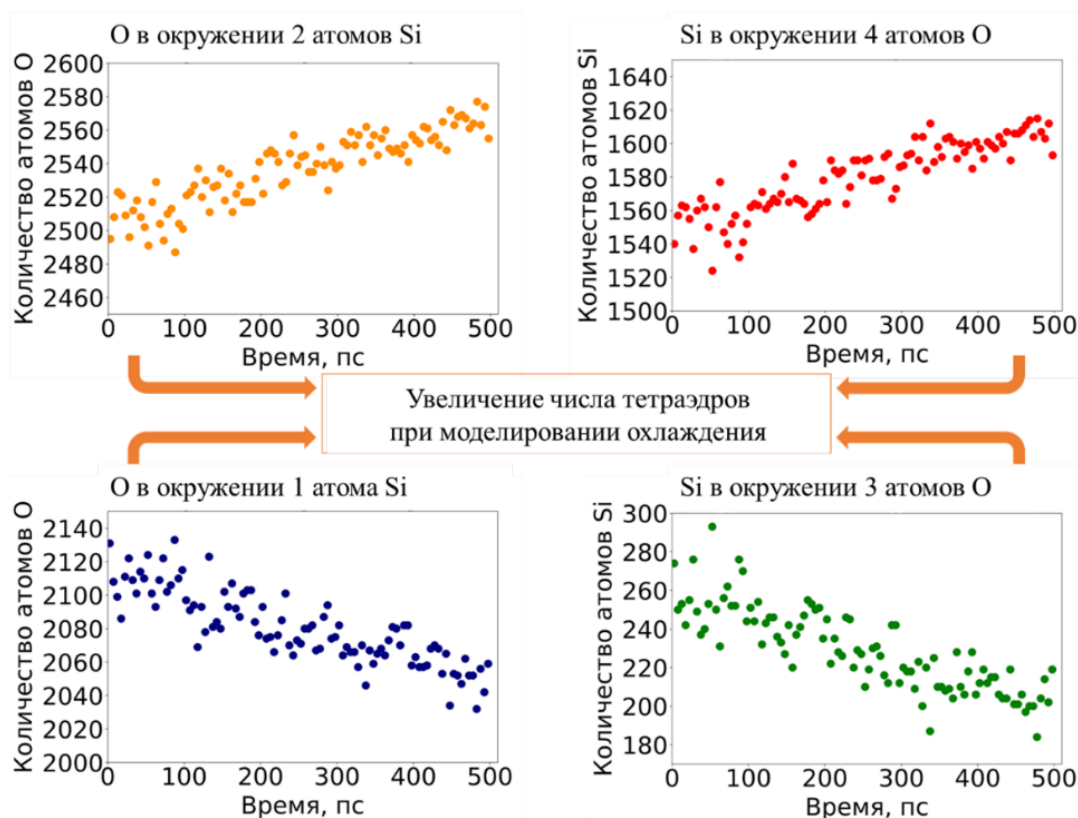


Рис.4. Изменение числа тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в процессе охлаждения расплава.

Основная задача на этом этапе – отслеживание изменения количества стеклообразующих полиэдров, в нашем случае – тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, что в перспективе позволит проследить механизмы изменения структуры при моделировании боросиликатных матриц под действием радиационных и термических нагрузок.

Разработанный программный код позволяет анализировать набор расстояний между парой атомов, например, расстояния всех пар Si–O. Если межатомное расстояние находится в допустимых пределах длины связи, которая является варьируемой величиной, то атомы считаются химически связанными.

2. Моделирование процесса охлаждения расплава.

Нами был выбран итерационный способ охлаждения, при котором за каждый цикл моделирования состав охлаждался на 200К, а длительность одной итерации составляла 100 пс (скорость охлаждения 2К/пс). Моделирование происходило в условиях NVT-ансамбля.

На следующем этапе работы осуществляли разработку программного кода для анализа структуры стекла и проводили его тестирование на смоделированной матрице.

Заключение

На примере NaKSi_2O_5 методами молекулярной динамики определены оптимальные условия моделирования процесса стеклования, а именно – комбинирование NVT и NVE ансамблей для расплава и итерационный подход к моделированию процесса охлаждения с применением NVT-ансамбля. Разработан и протестирован программный код, позволяющий анализировать изменения структуры стекла путем оценки количества связанных тетраэдров.

Список литературы

1. *Malkovsky, V. I., Yuditsev, S. V., Ojovan, M. I. et al.* The Influence of Radiation on Confinement Properties of Nuclear Waste Glasses // Science and Technology of Nuclear Installations. Hindawi Limited, 2020. V. 2020. P. 1-14.
2. *Hyatt N.C., Ojovan M.I.* Special issue: Materials for nuclear waste immobilization // Materials MDPI AG. 2019. V. 12(21). P. 3611.
3. *Ojovan M. I., Lee W. E., Kalmykov S. N.* An introduction to nuclear waste immobilisation. Elsevier, 2019. 492 p.
4. *Weber W.J.* Radiation and Thermal Ageing of Nuclear Waste Glass // Procedia Materials Science. Elsevier BV. 2014. V. 7. P. 237–246.
5. *Chen, L. T., Ren, X. T., Mao et al.* Radiation effects on structure and mechanical properties of borosilicate glasses // J. of Nuclear Materials. 2021. V. 552. P.153025.
6. *Peuget, S., Mendoza, C., Maugeri et al.* Alpha Decays Impact on Nuclear Glass Structure // Procedia Materials Science. 2014. V. 7. P. 252–261.
7. *Weber, W. J., Ewing, R. C., Angell et al.* Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition // J. Mater. Res. 1997. V. 12(8). P. 1948-1978.
8. *Leimkuhler B.* Molecular dynamics // Interdisciplinary applied mathematics. 2015. V. 39. 443 p.
9. *Todorov, I. T., Smith, W., Trachenko, K. et al.* DL_POLY_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism // J. of Materials Chemistry. 2006. V. 16(20). P. 1911-1918.
10. *Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G. et al.* PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations // J. of computational chemistry. 2009. V. 30(13). P. 2157-2164.
11. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool // Modelling and simulation in materials science and engineering. 2009. V. 18(1). P. 015012.
12. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* VMD: visual molecular dynamics // J. of molecular graphics. 1996. V. 14(1). P. 33-38.
13. *Van Rossum G.* Python Tutorial // Amsterdam: Centrum voor Wiskunde en Informatica, 1995. 65 p.
14. *Virtanen P. et al.* SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python // Nature methods. 2020. V. 17(3). P. 261-272.
15. *McKinney W. et al.* pandas: a foundational Python library for data analysis and statistics // Python for high performance and scientific computing. 2011. V. 14(9). P. 1-9.
16. *Oliphant T.E. et al.* A guide to NumPy. // USA: Trelgol Publishing, 2006. V. 1. 85 p.

УДК 542.61

Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

Синергетная экстракция эрбия и гольмия из нитратных растворов смесями томан – аммониевая соль неодакановой кислоты в толуоле

Королева Елена Олеговна – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; koroleva.e.o@muctr.ru;

Бояринцева Екатерина Валерьевна – заведующий лаборатории, 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 экстракции Ho и Er из нитратных индивидуальных и смешанных растворов изомолярными смесями нитрата метилтри-*n*-октиламмония и аммонийной соли неодакановой кислоты в толуоле. Определены составы экстракционных смесей для разделения Ho/Er из растворов с низкой концентрацией азотной кислоты с коэффициентами разделения соседних элементов более 2,0.*

*Ключевые слова: эрбий, гольмий, жидкостная экстракция, синергетный эффект, нитрат метилтри-*n*-октиламмония, неодакановая кислота.*

SYNERGISTIC EXTRACTION OF ERBIUM AND HOLMIUM FROM NITRATE SOLUTIONS BY MIXTURES OF TOMAN – AMMONIUM SALT OF NEODECANOIC ACID IN TOLUENE

Kovrizhnykh T.S., Koroleva E.O., Boyarintseva E.V., Stepanov S.I.

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

*The article presents the results of the extraction of Ho and Er from individual and mixed nitrate solutions with isomolar mixtures of methyltri-*n*-octylammonium nitrate and the ammonium salt of neodecanoic acid in toluene. The compositions of extraction mixtures for the separation of heavy rare earth elements along the line Ho/Er from solutions with a low concentration of nitric acid with separation factor of nearby elements of more than 2.0 have been determined.*

*Key words: erbium, holmium, liquid-liquid extraction, synergistic effect, methyltri-*n*-octylammonium nitrate, ammonium salt of neodecanoic acid.*

Введение

Процессы разделения редкоземельных металлов (РЗМ) основанные на жидкостной экстракции обрели широкое распространение и применяются для получения и концентрирования растворов РЗМ, из которых в дальнейшем выделяют их соединения высокой степени чистоты. Первым этапом данного процесса является разделение смеси РЗМ по группам, относительно их атомной массы, на легкую, среднюю и тяжелую. Более сложной задачей становится дальнейшее разделение полученных групп на индивидуальные соединения металлов, из-за близости их физико-химических свойств.

Области применения РЗМ постоянно расширяются. Открытие инновационных сфер применения РЗМ способствует росту спроса на них. На современном этапе производства и потребления редкоземельных элементов постепенно формируется избыток РЗМ легкой группы и недостаток РЗМ среднетяжелой группы. В числе дефицитных РЗМ находятся Er и Ho.

На основании вышесказанного, необходимо разрабатывать и совершенствовать простые рентабельные методы эффективного выделения и извлечения тяжёлых РЗЭ.

В настоящее время для разделения РЗМ изучены и предложены схемы с использованием всех трёх классов экстрагентов: кислотные, нейтральные и основные.

Экстракция РЗМ с помощью различных карбоновых кислот, а также первичными и третичными аминами рассмотрена еще в 60-70-х гг. прошлого столетия. Среди карбоновых кислот приемлемую экстракционную способность по отношению к РЗМ показывают кислоты с разветвленными углеводородными радикалами. Данные кислоты являются слабыми, неизбирательными относительно групп лантаноидов и способны к ионообмену только при высоких значениях pH (~ 3-6) [1, 2]. Поэтому чтобы избежать снижения кислотности при переходе протонов водорода в водную фазу, а, следовательно, и экстрагируемости в процессе экстракции РЗМ возможно использование аммониевой соли карбоновой кислоты.

Актуальными становятся многочисленные комбинации синергетических смесей экстрагентов, показывающие разной степени синергетический эффект. Для подбора синергетных смесей не редко используют метод изомолярных серий, который позволяет по данным коэффициентов распределения РЗМ в смеси двух экстрагентов определять состав синергетной смеси и величину синергетного эффекта.

Как правило, синергетная экстракция применяется для повышения экстрагируемости элемента, которая в случае использования индивидуальных экстрагентов показывает низкие коэффициенты распределения в каких-либо определенных условиях. Если коэффициент

разделения между соседними элементами может быть увеличен либо за счет предпочтительного синергизма, либо же за счёт антагонизма при извлечении одного металла из группы РЗМ, то схема непрерывного разделения будет содержать меньшее количество ступеней экстракционного каскада, следовательно, капитальные вложения будут менее значительными.

Как следует из обзора литературы [3], наиболее эффективными для экстракции РЗЭ являются смеси солей ЧАО с ФОК, в частности с Д2ЭГФК, которые проявляют синергетный эффект. Литературных данных по изучению экстракционных систем ТОМАН – аммонийная соль неодакановой кислоты не обнаружено.

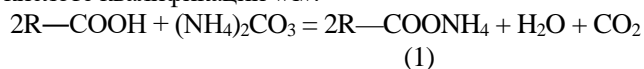
Целью настоящей работы стало изучение синергетной экстракции гольмия и эрбия смесями нитрата метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) и аммонийной соли неодакановой кислоты (АС В-10) из слабокислых нитратных растворов.

Методическая часть

В работе использовали индивидуальные нитратные водные растворы с содержанием эрбия и гольмия 0,1 М и 0,3 М и кислотности 0,1 М HNO₃, а также растворы при совместном присутствии двух металлов с суммарным содержанием не более 0,3 М при той же кислотности. Исходными соединениями являлись соответствующие кристаллогидраты РЗМ квалификации «ч». Для приготовления водных растворов навеску кристаллогидрата, взятую с точностью до ±0,001 г растворяли в 0,1 М азотной кислоте, приготовленной из фиксаля.

В качестве экстрагентов использовали ТОМАН чистотой ~99 % в пересчете на сухой продукт, синтезированный на кафедре ТРЭН РХТУ им. Д.И. Менделеева по оригинальной методике, аммонийную соль неодакановой кислоты, а также их 1,0 М изомолярные смеси. В качестве разбавителя использовали толуол квалификации «хч».

Аммонийную соль получали растворением карбоната аммония квалификации «хч» в неодакановой кислоте квалификации «ч»:



Концентрацию исходной карбоновой кислоты определяли методом потенциометрического титрования с NaOH. По реакции (1) рассчитывали стехиометрическое количество (NH₄)₂CO₃ необходимого для перевода кислоты в аммонийную соль. Реакцию проводили при нагреве до 60-70 °С и постоянном перемешивании. Карбонат аммония добавляли небольшими порциями до полного растворения в органической кислоте.

Содержание ионов NH₄⁺ в полученной аммонийной соли определяли двумя способами: потенциометрическим титрованием с соляной кислотой (0,1 н., фиксаля) и прямой потенциметрией реэкстрактов на содержание в них катионов NH₄⁺ после контакта АС В-10 с азотной кислотой, разбавленной 1:1, используя ионоселективный электрод «ЭЛИТ-051» и иономер И-510. Органическую и водную фазы контактировали с соотношением О:В = 1:1 в течение 15

минут при интенсивном перемешивании. Реэкстракцию проводили ступенчато. Одну и ту же органическую фазу контактировали со свежей порцией азотной кислоты, пока значение концентрации ионов NH₄⁺ в реэкстракте не становилось меньше предела обнаружения прямой потенциометрии. По результатам анализа степень замещения ионов водорода на катион аммония в обоих случаях составила ~38 %.

Экстракцию проводили в пластиковых пробирках при интенсивном перемешивании в течение 15 мин при комнатной температуре. Соотношение объёмов фаз (О:В) составляло 1:1. После расслаивания фаз отбирали аликвоту рафинатов экстракции и анализировали на содержание металла.

Синергетный эффект рассчитывали по уравнению:

$$S_{PЗМ} = \frac{D_{PЗМ}^{CM}}{D_{PЗМ}^1 + D_{PЗМ}^2} \quad (2)$$

где, $S_{PЗМ}$ – синергетный эффект (коэффициент),

$D_{PЗМ}^{CM}$, $D_{PЗМ}^1$, $D_{PЗМ}^2$ – коэффициенты распределения РЗМ в смесь экстрагентов, экстрагент 1 и экстрагент 2, соответственно, при условии, что концентрация экстрагента 1 и 2 в смеси равна концентрации этих же экстрагентов в их индивидуальных растворах.

Концентрацию металла менее 1 г/л определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо-I, а более 5 г/л комплексонометрическим титрованием трилоном Б в присутствии ксиленолового оранжевого. Концентрацию эрбия и гольмия при совместном присутствии определяли фотометрически по спектрам собственного поглощения [4]. С целью контроля получаемых результатов собственного анализа, исходные водные растворы смеси металлов и рафинаты экстракции также определяли при помощи масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой марки XSeries 2 (Thermo Fisher Scientific, США) Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Концентрацию металла в органических растворах рассчитывали учитывая материальный баланс.

Экспериментальная часть

При изучении экстракции РЗМ смесями экстрагентов необходимо изучить экстракцию данных элементов отдельными экстрагентами. Были получены зависимости коэффициентов распределения Er³⁺ и Ho³⁺ от исходной концентрации ТОМАН. Как и следовало ожидать, повышение концентрации экстрагента приводит к росту $D_{PЗМ}$, однако заметная экстракция начинается только с высоких концентраций ТОМАН (~1,0 М). Также можно отметить уменьшение коэффициентов распределения с ростом атомного номера РЗМ. Более легкие лантаноиды лучше экстрагируются в ТОМАН, чем тяжелые РЗМ, что согласуется с литературными данными [1]. Чем меньше радиус иона РЗМ, тем он более гидратирован в водной фазе, поэтому РЗМ с меньшим ионным радиусом сложнее образовывать нитратные комплексы в данных условиях. Следует отметить, что коэффициенты распределения при экстракции РЗМ в ТОМАН из слабокислых растворов близки к пределу ошибки ($D_{PЗМ} \sim 0,003-0,038$). Анализ литературных данных [5],

позволяет предположить, что в используемых водных растворах не образуются нитратные анионные комплексы металлов необходимые для анионообменной экстракции.

На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов распределения рассматриваемых металлов от исходных концентраций аммонийной соли неодакановой кислоты при экстракции РЗМ из 0,1 М и 0,3 М водных растворов в аналогичных условиях, что и в ТОМАН.

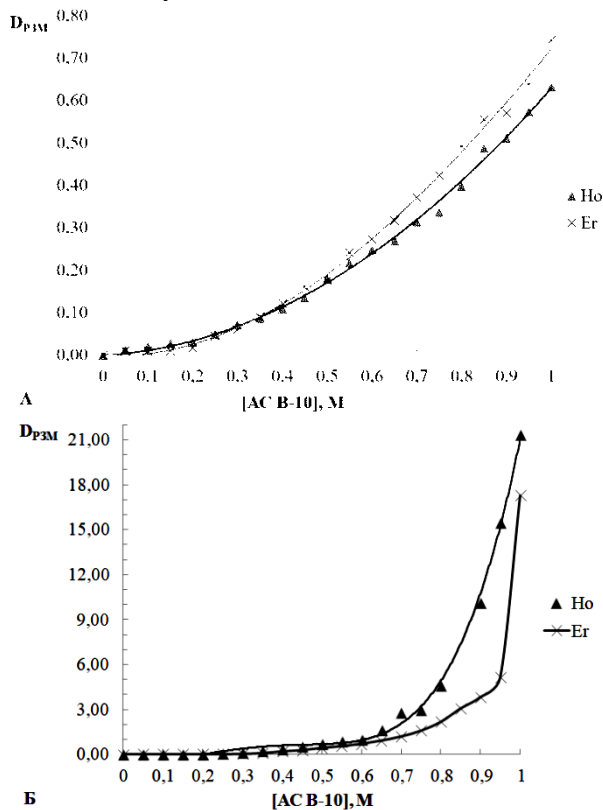


Рис. 1. Зависимость D_{Nb} и D_{Er} от концентрации АС В-10 при экстракции из индивидуальных растворов, содержащих 0,3 М РЗМ и 0,1 М HNO_3 (А) и содержащих 0,1 М РЗМ и 0,1 М HNO_3 (Б).

При экстракции в АС В-10 гольмий и эрбий заметно распределяются в органическую фазу начиная с концентрации аммониевой соли карбоновой кислоты равной $\sim 0,2$ М. Отмечается тенденция к естественному увеличению коэффициентов распределения металлов при увеличении концентрации экстрагента. Степень извлечения металлов из 0,3 М растворов за одну ступень в аммонийную соль неодакановой кислоты без добавления ТОМАН высока и соответствует значениям для Er $\sim 43\%$, Nb $\sim 39\%$. При концентрации РЗМ, близкой к насыщению экстрагента, селективности к какому-либо из рассматриваемых металлов не наблюдается. При снижении концентрации РЗМ в индивидуальных водных растворах до 0,1 М коэффициенты распределения металлов в 1 М экстрагент значительно возрастают, что приводит к возрастанию и значений степени извлечения данных металлов, увеличивающемся до 94 % для Nb и Er, отмечается преимущественная экстракция гольмия.

Рассматриваемый экстрагент, имеющий высокую эффективность, имеет существенный недостаток – низкую избирательность относительно исследуемых РЗМ, разделение близстоящих элементов в

используемых условиях проведения эксперимента не осуществимо.

Для сравнения в аналогичных условиях была проведена экстракция эрбия и гольмия в неодакановую кислоту. Из полученных равновесных данных было установлено, что при концентрации HNO_3 в растворе равной 0,1 М неодакановая кислота практически не экстрагирует тяжелые РЗМ: полученные значения коэффициентов распределения находятся в пределах ошибки определения и близки к нулю.

Одним из вариантов, который может позволить повысить избирательность аммонийной соли карбоновой кислоты по отношению к какому-либо РЗМ, является добавка в экстракционную систему ТОМАН. На рис. 2 представлены диаграммы метода изомолярных серий для экстракции Nb и Er из нитратного раствора 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН – АС В-10, включающая зависимости $D_{\text{РЗМ}}$ от концентрации ТОМАН, АС В-10 и их 1,0 М изомолярных смесей.

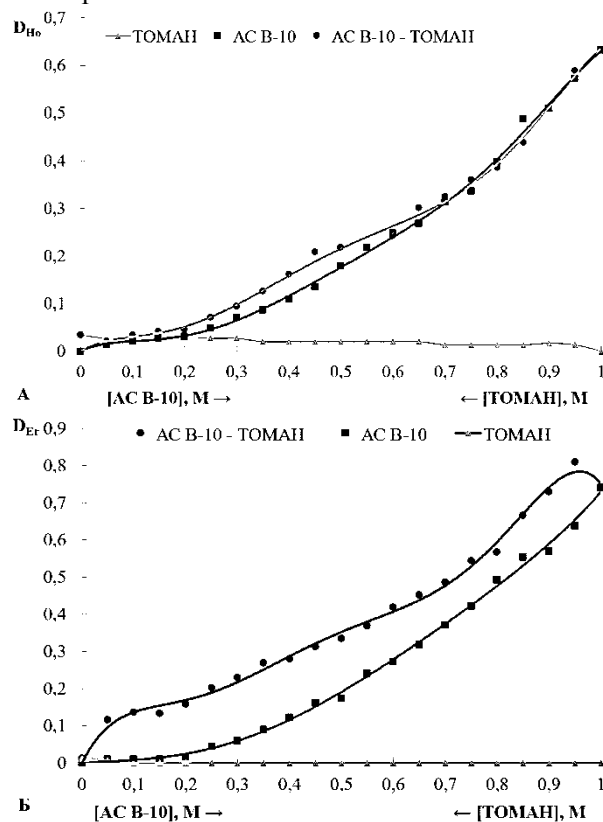


Рис. 2. Зависимость D_{Nb} и D_{Er} (А и Б) от концентрации АС В-10, ТОМАН и состава смесей АС В-10 – ТОМАН при экстракции из индивидуальных растворов, содержащих 0,3 М РЗМ и 0,1 М HNO_3 .

Сравнивая поведение пар элементов Er и Nb при экстракции в изомолярные смеси ТОМАН – АС В-10 из азотнокислых растворов с содержанием металла $\sim 0,3$ М можно ожидать их разделения в данных условиях, т.к. коэффициенты распределения эрбия при экстракции в смесь экстрагентов возрастают в отличие от D_{Nb} .

Переходя к 0,1 М растворам РЗМ указываемое различие сглаживается в связи с высокой экстракционной способностью аммонийной соли карбоновой кислоты и изомолярной смеси на её основе (рис. 3).

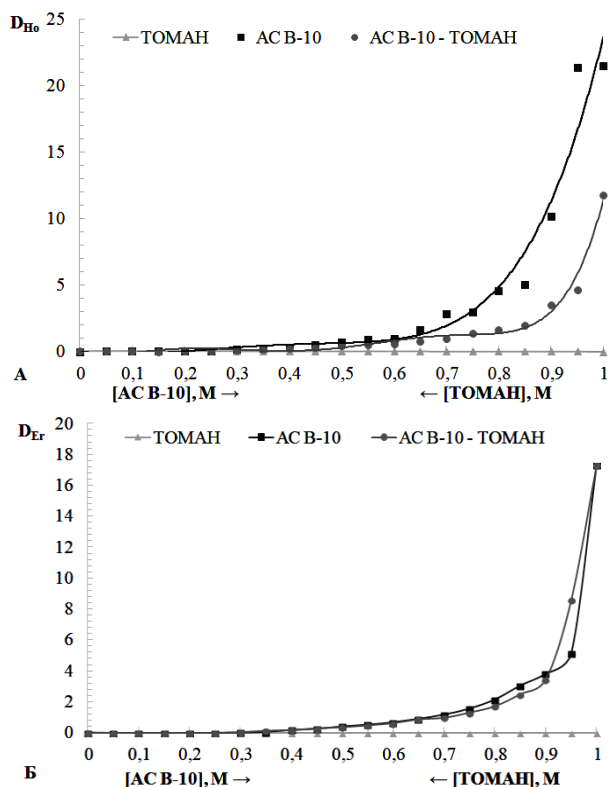


Рис.3. Зависимость D_{Ho} и D_{Er} (А и Б) от концентрации AC B-10, ТОМАН и состава смесей AC B-10 – ТОМАН при экстракции из индивидуальных растворов, содержащих 0,1 М РЗМ и 0,1 М HNO_3 .

На рис. 4 представлены синергетные кривые, рассчитанные по данным о распределении близлежащих элементов Ho и Er.

Во всей области изменения составов исследуемых изомолярных смесей в толуоле для 0,3 М раствора эрбия наблюдается синергетная экстракция. Максимальный синергетный эффект на этом участке $S_{Er} = 2,6$ соответствует составу 0,2 М AC B-10 – 0,8 М ТОМАН. В отличие от эрбия, синергетная экстракция гольмия отсутствует практически на всем интервале изомолярных серий. При составах смесей от 0,05 М AC B-10 – 0,95 М ТОМАН до 0,3 М AC B-10 – 0,7 М ТОМАН отмечается антагонистический эффект. Максимальный синергетный эффект для гольмия $S_{Ho} = 1,3$ соответствует составу 0,45 М AC B-10 – 0,55 М ТОМАН.

Для 0,1 М раствора эрбия максимальный синергетный эффект $S_{Er} = 3,4$ соответствует тому же составу 0,2 М AC B-10 – 0,8 М ТОМАН. Также можно отметить максимум $S_{Er} = 1,5$ для состава 0,95 М AC B-10 – 0,05 М ТОМАН. Для гольмия на всём интервале

изомолярных серий наблюдается антагонистический эффект.

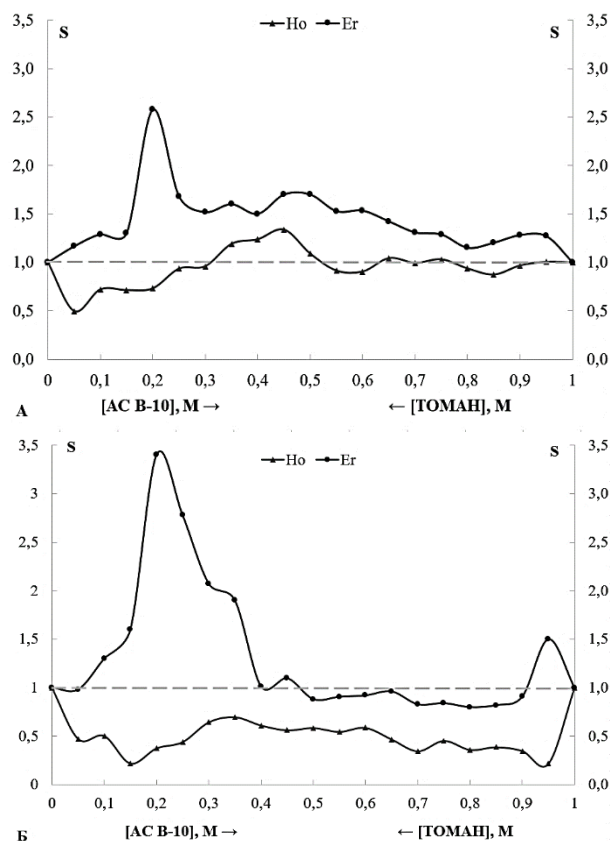


Рис.4. Зависимость синергетного эффекта (S) от состава 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН – AC B-10 в толуоле при экстракции из водных индивидуальных растворов, содержащих 0,3 М (А) и 0,1 М (Б) Ho^{3+} и Er^{3+} , $C(HNO_3) = 0,1$ М.

Для исследования экстракции Ho и Er смесями 0,2 М AC-Versatic-10 – 0,8 М ТОМАН при совместном присутствии готовили исходные 0,3 М нитратные растворы при различных соотношениях металлов (Таблица 1).

Экстракцию проводили смесью 0,2 М AC B-10 – 0,8 М ТОМАН в толуоле. Суммарную концентрацию двух элементов определяли методом комплексометрического титрования, концентрацию Ho устанавливали по методике фотометрического определения по собственному поглощению, концентрацию Er рассчитывали по разнице этих двух значений. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 1. Концентрация эрбия и гольмия в исходных 0,3 М растворах

Er:Ho	C(Er), М расчетные	C(Ho), М расчетные	C(Er), М полученные	C(Ho), М полученные
3:1	0,225	0,075	0,221	0,083
2:1	0,200	0,100	0,194	0,113
1:1	0,150	0,150	0,167	0,134
1:2	0,100	0,200	0,126	0,174
1:3	0,075	0,225	0,079	0,223

Таблица 2. Концентрации Er и Ho в рафинатах экстракции из 0,3 М нитратных растворов смесью 0,2 М АС В-10 – 0,8 М ТОМАН

Er:Ho	C(Er) _в , М	C(Ho) _в , М	C(Er) _о , М	C(Ho) _о , М	D _{Er}	D _{Ho}	β
3:1	0,199	0,070	0,022	0,013	0,11	0,19	1,73
2:1	0,178	0,092	0,016	0,021	0,09	0,23	2,56
1:1	0,136	0,128	0,031	0,006	0,23	0,05	4,60
1:2	0,094	0,166	0,032	0,008	0,34	0,05	6,80
1:3	0,074	0,196	0,005	0,027	0,07	0,14	2,00

В случае э содержания металлов в растворе близкого 1:1 в органическую фазу преимущественно распределяется эрбий, что соответствует наличию максимума на представленных расчетных кривых синергетного эффекта (рис. 4). В случае двухкратного преобладающего количества гольмия по отношению к эрбию данный эффект сохраняется. В то же время в крайних точках молярных соотношений эрбия и гольмия, соответственно равных 3:1 и 2:1, наблюдается инверсия экстракционной способности рассматриваемых металлов. Т.е. в данных условиях лучше экстрагируется гольмий. Аналогичную инверсию можно отметить и на рис. 1, при более высоком содержании металлов в водной фазе преимущественно экстрагируется эрбий, при низком – гольмий.

Полученные результаты показали возможность достижения высоких коэффициентов разделения по линии Ho/Er в исследуемой экстракционной системе вне зависимости от их молярного соотношения в растворе.

Заключение

Методом изомолярных серий изучена экстракция нитратов эрбия и гольмия из индивидуальных водных растворов, содержащих 0,3 М и 0,1 М Er(NO₃)₃ или Ho(NO₃)₃ и 0,1 М HNO₃ растворами ТОМАН, АС В-10 и их 1,0 М изомолярными смесями в толуоле. Установлено, что коэффициенты распределения Er и Ho в растворы ТОМАН и АС В-10 в толуоле возрастают с ростом концентрации экстрагента. Для обоих элементов D_{Ln} в растворы ТОМАН ниже, чем в растворы АС В-10. Для 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН – АС В-10 в толуоле наблюдается синергетный эффект при экстракции Er и Ho из их 0,3 М растворов и Er из 0,1 М раствора. Экстракция смесями из 0,1 М раствора Ho(NO₃)₃ сопровождается антагонистическим эффектом.

Установлены области синергетной экстракции в изученных системах. Для экстракции эрбия из 0,3 М раствора синергетная экстракция наблюдается во всей области изученных составов с максимумом S_{Er} = 2,57 для состава 0,8 М ТОМАН – 0,2 М АС В-10. Для Ho область синергетной экстракции простирается от состава 0,7 М ТОМАН – 0,3 М АС В-10 до состава 0,5 М ТОМАН – 0,5 М АС В-10 с максимумом S_{Ho} = 1,34 для состава 0,65 М ТОМАН – 0,45 М АС В-10. Для экстракции Er из 0,1 М раствора область синергетной экстракции тянется от состава 1,0 М АС В-10 до

состава 0,6 М ТОМАН – 0,4 М АС В-10 с максимумом S_{Er} = 3,4 для состава 0,8 М ТОМАН – 0,2 М АС В-10.

Изучена экстракция Er и Ho из смешанных нитратных растворов, содержащих 0,1 М HNO₃ синергетной смесью состава 0,8 М ТОМАН – 0,2 М АС В-10 в толуоле при различных молярных соотношениях экстрагируемых РЗМ. Показано, что в зависимости от молярных соотношений Er и Ho коэффициенты разделения изменяются от 1,73 до 6,8. Для смешанных растворов, содержащих Er и Ho в соотношение ~ 1:1 коэффициент разделения по линии Er/Ho равен 4,6, снижаясь до 1,73 при соотношении Er(NO₃)₃ : Ho(NO₃)₃ = 3:1 и до 2,0 при соотношении Er(NO₃)₃ : Ho(NO₃)₃ = 1:3.

Можно сделать вывод об эффективности смесей аммонийных солей неодакановой кислоты с солями ЧАО при разделении тяжелых РЗЭ в условиях низкой кислотности водной фазы. Потенциал аммонийной соли карбоновой кислоты неоспорим, но она не проявляет селективности к исследуемой паре элементов, в то время как добавка ТОМАН в экстракционную систему увеличивает эффективность экстракции эрбия при использовании синергетных смесей на его основе.

Авторы данной работы выражают благодарность Иванову Павлу Игоревичу, сотруднику Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведение необходимых инструментальных анализов.

Список литературы

1. Сергиевский В.В., Очкин А.В., Ягодина Г.А. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 400 с.
2. Костикова Г.В., Жилов В.И., Цивадзе А.Ю., Сальникова Е.В. Использование карбоновых кислот в процессах экстракционной конверсии хлоридов редкоземельных элементов в нитраты // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62. №7. С.997-1000.
3. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. 347 с.
4. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 432 с.
5. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966. 495 с.

УДК 544.541; 54.77; 674.816.3

Кузари Р.А., Токовой С.А., Симкин Ф.Ф., Рындя С.М., Смолянский А.С.

Спектроскопия диффузного и зеркального отражения древесно-полимерных композитов, подвергнутых воздействию рентгеновского излучения с энергией 50 кэВ

Кузари Раэль Адильевич – студент группы Ф-45 кафедры химии высоких энергий и радиозкологии

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9; kuzari358@mail.ru

Токовой Сергей Александрович – генеральный директор;

Симкин Фёдор Фёдорович – заместитель генерального директора.

ООО «Поливуд»,

Россия, Москва, 123592, ул. Кулакова, д. 20, строение 1А.

Рындя Сергей Михайлович - кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией комплексной

технологии полупроводниковых приборов,

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Россия, Москва, 115409, Каширское шоссе, дом 31.

Смолянский Александр Сергеевич – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов

ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, дом 4.

Впервые осуществлено исследование спектров диффузного и зеркального отражения древесно-полимерных композитов (ДПК) состава «древесная мука/полиэтилен/технологические добавки» 70/27/3, подвергнутых воздействию рентгеновского излучения с энергией 50 кэВ в интервале доз от 0.1 до 5.0 кГр. Установлен разнонаправленный характер радиационно-индуцированных изменений в спектрах диффузного и зеркального отражения исходного и облученных рентгеновскими лучами образцов ДПК: в области длин волн 220 – 350 нм наблюдается уменьшение отражения облученных образцов ДПК по сравнению с исходным. Напротив, в области спектра 350 – 850 нм интенсивность отражённого света усиливается. Также отмечено появление ряда новых полос, природа которых может быть связана с образованием и накоплением продуктов радиолитического распада ДПК.

Ключевые слова: древесно-полимерный композит, рентгеновское излучение, диффузное и зеркальное отражение, спектроскопия

DIFFUSIVE AND SPECULAR REFLECTION SPECTROSCOPY OF WOOD-POLYMER COMPOSITES EXPOSED TO 50 KEV X-RAY RADIATION

Kuzari R.A.¹, Tokovoi S.A.², Simkin F.F.², Ryndya S.M.³, Smolyanskii A.S.⁴

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

²LLC "Polywood", Moscow, Russian Federation

³National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russian Federation

⁴N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The diffuse and specular reflection spectra of wood-polymer composites of the composition "wood flour/polyethylene/technological additives" 70/27/3, exposed to X-ray radiation with an energy of 50 keV in the dose range from 0.1 to 5.0 kGy have been studied for the first time. A multidirectional nature of radiation-induced changes in the diffuse and specular reflection spectra of the original and X-ray irradiated samples of the wood-plastic composites was established: in the wavelength range of 220–350 nm, a decrease in the reflection of the irradiated wood-plastic composites is observed compared to the initial one. On the contrary, in the spectral region 350 - 850 nm, the intensity of the reflected light increased. The appearance of a number of new bands was also noted, the nature of which may be associated with the formation and accumulation of wood-plastic composite radiolysis products.

Keywords: wood-polymer composite, X-rays, diffuse and specular reflection, spectroscopy

Введение

Диверсификация производства, – а именно, расширение ассортимента выпускаемой продукции и переориентация рынков сбыта, освоение новых видов производств, с целью повышения эффективности производства, получения экономической выгоды, является одним из основных направлений развития инновационных исследований и разработок в области производства древесно-полимерных композитов (ДПК) [1]. В настоящее время ДПК применяют преимущественно в качестве материала строительного назначения. В то же время является

актуальным изучение возможности применения этих материалов в различных отраслях промышленности, - прежде всего, на транспорте и в машиностроении [2]. Поэтому необходимо проведение исследований, направленных на создание технологий модификации ДПК, позволяющих существенно улучшить эксплуатационные характеристики этого материала. Радиационная модификация рассматривается как перспективный подход для решения этой проблемы [3] В частности, радиационная обработка ДПК производства ООО «Поливуд» посредством воздействия гамма-излучения изотопа ⁶⁰Co позволяет

улучшить деформационно-прочностные характеристики древесно-полимерного композита [4]. Цель исследования - изучение радиационно-индуцированных изменений в спектрах диффузного и зеркального отражения света от поверхности древесно-полимерных композитов, облученных рентгеновскими лучами с энергией 50 кэВ.

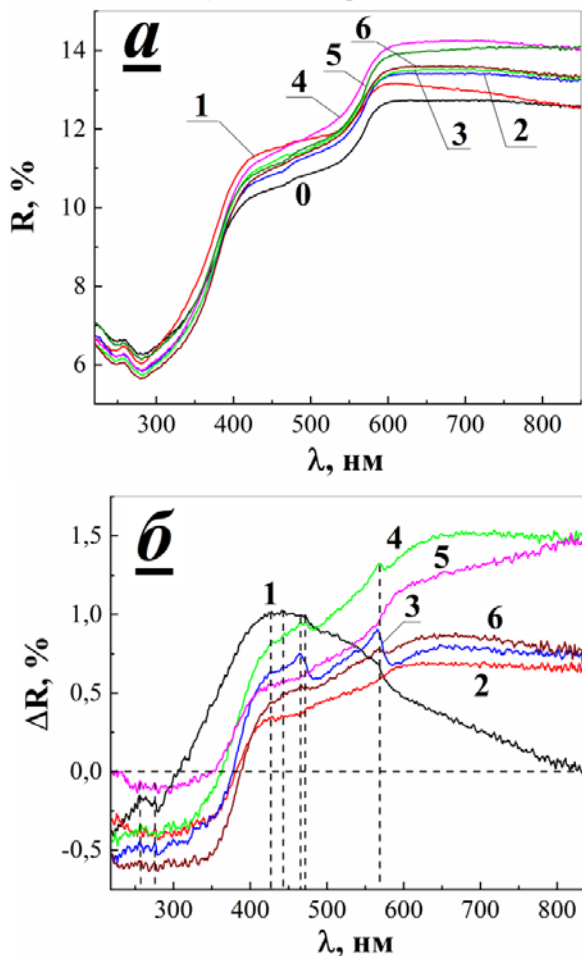


Рисунок 1 – а) Спектры диффузного отражения необлученного (0) и облученных рентгеновскими лучами образцов древесно-полимерных композитов до доз: 0,1 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 3,0 (5) и 5,0 кГр (6); б) разностные спектры, полученные вычитанием из спектров диффузного отражения облученных образцов спектра исходного древесно-полимерного композита: 0,1 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 3,0 (5) и 5,0 кГр (6).

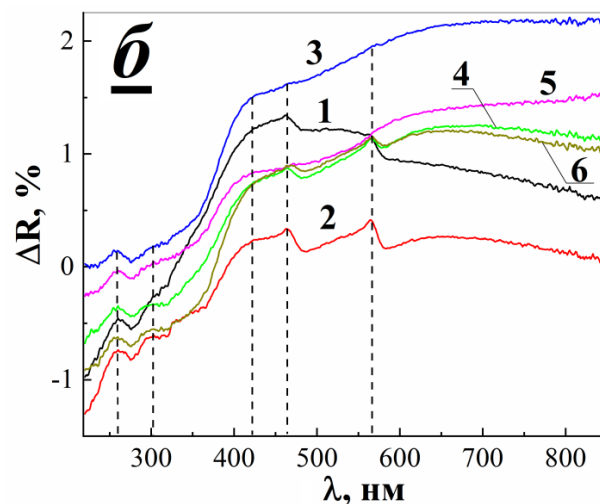
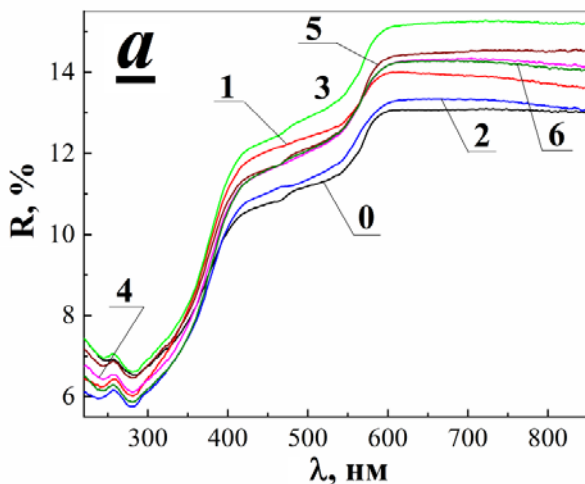


Рисунок 2 – а) Спектры зеркального отражения необлученного (0) и облученных рентгеновскими лучами образцов древесно-полимерных композитов до доз: 0,1 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 3,0 (5) и 5,0 кГр (6); б) разностные спектры, полученные вычитанием из спектров зеркального отражения облученных образцов спектра исходного древесно-полимерного композита: 0,1 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 3,0 (5) и 5,0 кГр (6).

Экспериментальная часть

Образцы. При проведении исследований использовали образцы древесно-полимерных композитов производства компании «Поливуд» (ТУ 5369-002-52775710-2016). Экспериментальные образцы экструзионных ДПК в количестве 7 штук в виде дисков диаметром 15 мм и толщиной 1 мм были изготовлены из фрагмента планка торцевой ДПК «Поливуд», полученной методом экструзии. Состав ДПК: «древесная мука/полиэтилен (ПЭ)/(технологические добавки)» - 70:27:3 (% (масс.)).

Радиационная обработка. Облучение образцов проводилось на рентгеновской установке УРС-2.0 (РУ), позволяющем генерировать поток фотонов рентгеновского излучения с энергией 50 кэВ с диаметром пучка ~ 10 мм, который направлялся в рабочую камеру. В качестве источника излучения в РУ применяется рентгеновская трубка 5БХВ6-W (рабочие параметры трубки сила тока $I=40$ мА и напряжение $U=50$ кВ) с местной защитой, с одним рабочим каналом излучения [5, 6]. Перед началом облучения методом дозиметрии Фрикке была определена мощность дозы рентгеновского излучения, величина которой составила ~ 3 Гр/с. Образцы ДПК размещали таким образом, чтобы центр образца располагался в центральной части потока фотонов рентгеновского излучения. Затем рабочую камеру вакуумировали, и осуществляли радиационную обработку ДПК в течение заданного промежутка времени. X-облучение ДПК проводили в диапазоне поглощённых доз от 0,1 до 5,0 кГр (дозы: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 кГр).

Методы измерения. Измерение спектров диффузного и зеркального отражения от поверхности необлученных и облученных рентгеновскими лучами ДПК проводили в области длин волн 220 – 850 нм на спектрофотометре УФ, видимого и ИК диапазона Shimadzu UV-2600, оборудованного интегрирующей сферой ISR-2600. В качестве эталона использовали пластинку BaSO₄. Образец ДПК помещали в интегрирующую сферу непосредственно под эталоном. При проведении измерений вначале регистрировали спектры диффузного и зеркального отражения от поверхности эталона, а затем – от поверхности исследуемых образцов ДПК. При измерении коэффициентов диффузного отражения осуществляли регистрацию света, отражённого от поверхности образца ДПК во всех направлениях (от 0 до 180°С) и далее отражённого от стенок интегрирующей сферы, и зарегистрированного с помощью фотоприёмника. В случае измерения коэффициентов зеркального отражения осуществляли регистрацию света, отражённого только от поверхности образца ДПК. Величину коэффициентов диффузного и зеркального отражения рассчитывали по формуле:

$$R, \% = \frac{I_i}{I_0} \times 100 \quad (1)$$

- где $I_0, \%$ - интенсивность света, отражённого от поверхности эталона; I_i – интенсивность света, отражённая от поверхности необлученного и X-облученных образцов ДПК ($i = 1 - 7$).

Математическую обработку экспериментальных данных осуществляли как с помощью собственного программного обеспечения (ПО) спектрофотометра Shimadzu UV-2600, так и с использованием ПО Microsoft Excel и ПО Scilab, версия 6.1 (разработчик – ESI Group, Франция) [7].

Результаты и обсуждение

Сходство спектров диффузного и зеркального отражения исходного и X-облученных образцов ДПК свидетельствует о том, что отражение света от поверхности изученных образцов ДПК подчиняется закону Лапласа (рисунок 1, а, 2, а) [8]. Для оценки величины радиационного эффекта (РЭ) были изучены разностные спектры, полученные вычитанием спектров диффузного и зеркального отражения исходного образца ДПК из соответствующих спектров X-облученных образцов (рисунок 1, б, 2, б).

Обнаружено немонотонное изменение РЭ с увеличением поглощённой дозы рентгеновского излучения: в области длин волн от 220 до 350 нм происходило уменьшение величины коэффициентов диффузного и зеркального отражения, что может быть связано со снижением интенсивности полос поглощения ДПК, максимумы которых расположены в спектральном диапазоне $\lambda < 220$ нм (рисунок 1, 2). Вероятно, коротковолновый сдвиг края фундаментальной полосы поглощения ДПК, наблюдаемый при $\lambda = 220 - 280$ нм, приводит к возникновению «отрицательного» РЭ.

Напротив, в области $\lambda > 300$ нм наблюдается возрастание R , происходящее как в спектрах диффузного, так и зеркального отражения облученного ДПК. При этом в разностных спектрах ДПК отчётливо проявляется ряд полос поглощения, происхождение которых может быть связано с образованием и накоплением продуктов радиолиза компонентов древесины (целлюлоза, лигнин) и ПЭ. В частности, спектрах диффузного и зеркального отражения можно наблюдать полосы с максимумами при 257 – 260 нм (проявляются в спектрах исходного и облученных образцов ДПК), 465 и 565 нм (образуются в результате облучения ДПК).

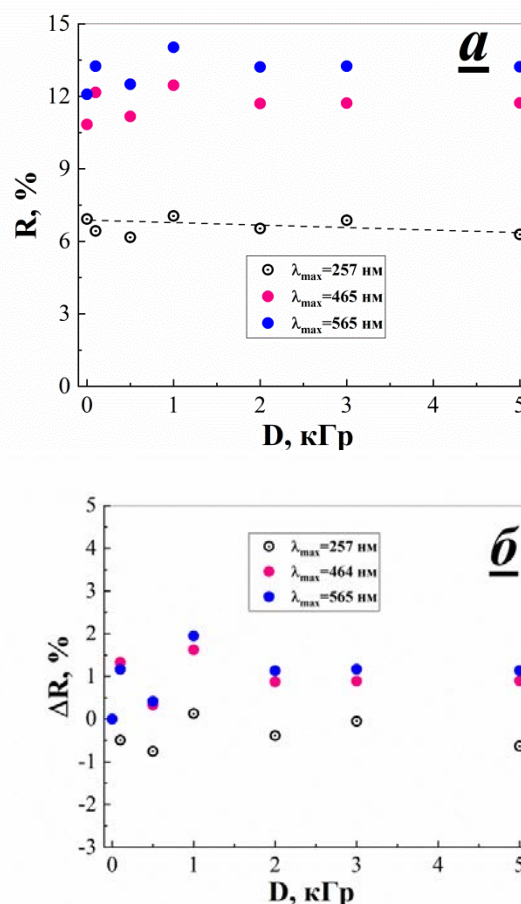


Рисунок 3 – Изменение величины коэффициентов зеркального отражения света (а) и радиационного эффекта (разностный коэффициент зеркального отражения света) (б) в области максимумов полос 257, 464 и 565 нм от поверхности древесно-полимерных композиций в зависимости от поглощённой дозы рентгеновского излучения с энергией 50 кэВ.

Большой разброс зарегистрированных значений коэффициентов отражения света и РЭ в спектрах зеркального отражения исходного и X-облученных образцов ДПК в области максимумов полос 257, 465 и 565 нм не позволяет сделать заключение о механизме процессов радиационно-химических превращений, развивающихся в процессе облучения ДПК рентгеновскими лучами (рисунок 3, а, б). Следует отметить тенденцию к снижению интенсивности полосы 257 нм, а также симбатное

увеличение значений R и ΔR при $\lambda = 465$ и 565 нм с ростом поглощённой дозы рентгеновского излучения с энергией 50 кэВ.

Как известно, взаимодействие электромагнитных излучений с поверхностью приводит к поглощению и рассеянию зондирующего потока света, а также фотолюминесценции возбуждённых состояний молекул [8]. Возможной причиной возникновения немонокотной дозой зависимости коэффициентов диффузного и зеркального отражения в исследованных образцах ДПК, а также практически одинакового изменения величины R и ΔR при $\lambda_{\max} = 465$ и 565 нм могут быть радиационно-индуцированные изменения шероховатости поверхности ДПК, которые приводят к изменению условий рассеяния света [9, 10]. Изменение шероховатости поверхности ДПК может быть связано с протеканием процессов аморфизации и рекристаллизации, образования мезо- и микропор на поверхности древесно-полимерного композита, облучаемого рентгеновскими лучами [11].

Действительно, в изученных спектрах диффузного и зеркального отражения исходного и X-облученных образцов ДПК отчётливо наблюдается интенсивный рост R в спектральных диапазонах 280 – 425 нм и 480 – 660 нм, что может свидетельствовать в пользу рэлеевского рассеяния света, отражённого поверхностью ДПК. Вероятно, на поверхности ДПК существуют два типа центров рассеяния света. Возможно, такими центрами являются грани кристаллов ПЭ и целлюлозы, а также открытые микропоры, образованные на поверхности ДПК в процессе изготовления и радиационной обработки.

Таким образом, воздействие рентгеновских лучей с энергией 50 кэВ оказывает существенное влияние на отражательные свойства ДПК: в спектрах диффузного и зеркального отражения появляются новые полосы поглощения, происхождение которых может быть связано с образованием продуктов радиолиза ДПК, изменяется вклад рэлеевского рассеяния света. При этом необходимо отметить, что в области длин волн 220 – 260 нм наблюдается тенденция к снижению величины R , в то время как при $\lambda > 300$ нм отражение света усиливается.

Настоящее исследование выполнено при поддержке целевой программы финансирования научных групп, сотрудничающих в рамках проекта «Комплекс NICA» в 2023 году, с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИЯУ МИФИ «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников». Авторы благодарят сотрудников кафедры химии высоких энергий и радиозологии

РХТУ им. Д.И. Менделеева, - Антропову И.Г. и Фенина А.А., - за помощь в организации и проведении облучения образцов ДПК рентгеновским излучением с энергией 50 кэВ.

Список литературы

1. Šercer M., Raos P., Rujnić-Sokele M. Processing of wood-thermoplastic composites. *Int. J. Mater. Form.* 2009. V. 2, No. 1. – pp. 721–724. doi: 10.1007/s12289-009-0654-y
2. Porwal Paras, Porwal Swetika, Singh Satarudra Prakash, Husen Azamal, Singh Akhilesh Kumar. Improving futuristic nanomaterial researches in forestry sector: an overview / in: *Nanomaterials for Agriculture and Forestry Applications* / ed. by Azamal Husen, Mohammad Jawaid Chapter 21. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2020, pp. 505 – 518
3. Loow Yu-Loong, Wu Ta Yeong, Yang Ge Hoa, Jamaliah Md. Jahim, Teoh Wen Hui, Mohammad Abdul Wahab. Role of energy irradiation in aiding pretreatment of lignocellulosic biomass for improving reducing sugar recovery. *Cellulose*. 2016. V. 23, No. 5, pp. 2761-2789. doi: 10.1007/s10570-016-1023-x
4. Шпейзман В.В., Якушев П.Н., Токовой С.А., Смолянский А.С. Влияние γ -облучения на характеристики деформации высоконаполненного древесно-полимерного композита. *Физика твёрдого тела*. 2017. Т. 59, № 4. С. 790 – 796. doi: 10.21883/FTT.2017.04.44284.347
5. Фенин А.А., Антропова И.Г., Горностаева С.В. Практикум по радиационной химии: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016, 64 с.
6. *Experimental Methods of High Energy Chemistry: Study Guide* / ed. by Melnikov M. Y., Moscow: Press Moscow State University, 2009.
7. Алексеев Е.Р., Чеснокова О.В., Рудченко Е.А. Scilab. Решение инженерных и математических задач. М.: ALT Linux; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008, 269 с. (Библиотека ALT Linux)
8. Гуревич М.М. Фотометрия. Теория, методы и приборы. Л.: Энергоатомиздат, 1983, 272 с.
9. Shachar M.H., Uahengo G., Penilla E.H., Kodera Y., Garay J.E. Modelling the effects of scattering and absorption on the transmission of light in polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, 2020, Volume 128, No. 8, article id.083103. doi: 10.1063/5.0014937
10. Calvo-Perez O., Greffet J.J., Sentenac A. Scattering by randomly rough dielectric surfaces and rough dielectric films: influence of the height distribution. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 1999, V. 1, pp. 560 – 565.
11. Kowalski Z.W. Ion-bombardment modification of the surface morphology of solids. Part 1. Changes of surface roughness. *J. Mater. Sci.*, 1990, V. 25, pp. 3875-3879.

УДК 542.61

Литвинцева А.С., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

Разделение коллективного концентрата редкоземельных элементов в бикарбонатных и карбонатных средах

Литвинцева Анна Сергеевна – студент V курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; litvintsevaanyuta@yandex.ru;

Королева Елена Олеговна – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Бояринцева Екатерина Валерьевна – заведующий лабораторией, 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 предварительные результаты исследования извлечения редкоземельных элементов из группового концентрата карбонатов лёгкой группы редкоземельных элементов в водных растворах бикарбоната и карбоната аммония при различных условиях. Показана принципиальная возможность селективного извлечения иттрия в бикарбонатный раствор.

Ключевые слова: иттрий, лантаноиды, карбонаты редкоземельных элементов, концентрат, бикарбонат аммония, карбонат аммония.

SEPARATION OF THE COLLECTIVE CONCENTRATE OF RARE EARTH ELEMENTS IN BICARBONATE AND CARBONATE SOLUTIONS

Lintvintseva A.S., Koroleva E.O., Boyarintseva E.V., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

In article presents preliminary results of a study of the extraction rare earth elements from the collective concentrate of carbonates of the light group of rare earth elements in aqueous solutions of ammonium bicarbonate and carbonate under various conditions. The principle possibility of selective extraction of yttrium into bicarbonate solution is shown.

Key words: yttrium, lanthanides, rare earth elements carbonates, concentrate, ammonium bicarbonate, ammonium carbonate.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ), в зависимости от своих физических и химических свойств, нашли обширное применение в различных областях промышленности. Так, применение этих металлов можно найти в лазерной технике, ядерной индустрии, разнообразной электронике, в технике высоких магнитных полей, в отрасли с большими объёмами потребления специальных сплавов (авиакосмическая, судостроение и т. д.). Успехи, которые были достигнуты в этих сферах, стали возможны лишь благодаря широкому применению редкоземельных металлов (РЗМ) и их соединений, так как многие из них не имеют альтернативы в важнейших стратегических отраслях промышленности. В связи с этим добыча и рынок редкоземельных элементов растёт быстрыми темпами.

Однако существует проблема получения индивидуальных соединений этих элементов. Затруднения связаны с тем, что большинство РЗМ находятся в рассеянном состоянии и имеют близкие химические и физические свойства, следовательно, их разделение становится сложной технологической задачей. Выбор технологии переработки сырья зависит в первую очередь от типа руды и полученных рудных концентратов, содержания в них ценных компонентов, а также от выбора дальнейшей

технологической цепочки получения индивидуальных элементов. Наиболее часто используемым методом при переработке редкометалльного сырья является гидрометаллургия.

В настоящее время существует несколько методов разделения и получения индивидуальных редкоземельных элементов. Один из самых распространенных – жидкостная экстракция, основанная на переводе целевых компонентов РЗМ из водных растворов в органические. Данный метод позволяет разделять элементы, обладающие очень близкими химическими свойствами, тем самым получив нужные соединения со степенью чистоты, допустимой для дальнейшего использования в качестве готовой продукции или для получения металлических изделий.

Поиск, разработка новых и оптимизация действующих технологических схем предварительной подготовки сырья редкоземельных металлов, идущего на дальнейшую переработку экстракционными методами, изучение разделения РЗМ на основе растворимости их соединений в менее агрессивных средах, чем кислоты – задачи, которые необходимо решать в связи с возрастающим спросом на остродефицитные средние и тяжелые лантаноиды.

Состав, свойства и поведение карбонатов РЗЭ, а также их карбонатных комплексных соединений в

карбонатных растворах изучены слабо, но, тем не менее, такие данные присутствуют в литературе [1-8]. Изучена растворимость РЗЭ в растворах карбонатов калия, натрия и аммония. При этом в литературе не встречается материала, посвященного поведению карбонатов РЗЭ при взаимодействии с бикарбонатными средами.

Целью настоящей работы стало определение возможности разделения коллективного концентрата карбонатов РЗЭ, полученного из редкометалльной руды Томторского месторождения, на легкую и среднетяжелую группы РЗМ в водных растворах бикарбоната аммония.

Таблица 1. Состав исходного коллективного карбонатного концентрата РЗЭ

Элемент	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
В % масс.	0,00-0,01	1,70-2,50	11,8-15,3	22,4-25,4	1,80-2,30	8,30-11,4	0,30-0,40	0,10-0,70
Элемент	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
В % масс.	0,10-0,35	0,01-0,05	0,01-0,02	10 ⁻³	10 ⁻² -10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻⁴

Для приготовления водных бикарбонатных растворов концентрацией ~ 2,0 М, навеску NH₄HCO₃, взятую с точностью ±0,001 г, растворяли в дистиллированной воде, после чего потенциометрическим титрованием устанавливали точную концентрацию раствора, используя стеклянный комбинированный электрод ЭСК-10601 и рН-метра И-420. Извлечение проводили в стеклянной круглодонной трехгорлой колбе на 500 мл. Колба помещалась в ванну термостата марки LOIP-112а с водой в качестве рабочей жидкости, в котором поддерживалась температура с точностью ±0,5°C. Перемешивание смеси велось при помощи якорной мешалки верхнего привода со скоростью 350 оборотов в минуту. Скорость и время перемешивания устанавливали при помощи блока управления с цифровым тахометром, таймером. Схема установки для проведения процесса извлечения представлена на рис. 1.

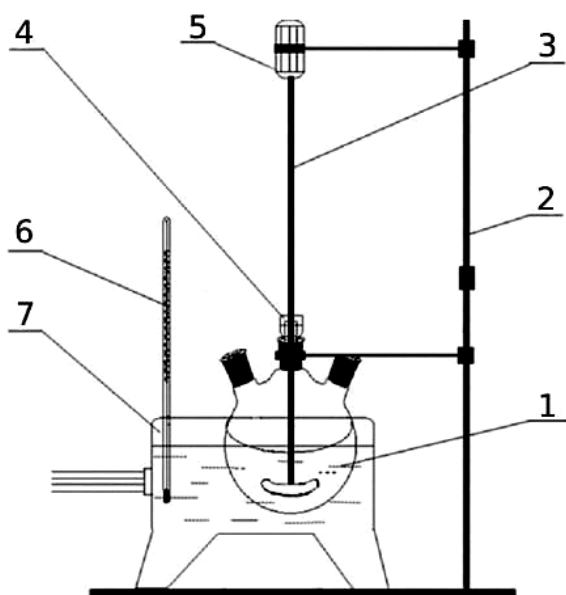


Рис. 1. Принципиальная схема установки для извлечения РЗЭ в раствор из карбонатного концентрата

Методическая часть

В работе использовали воздушно-сухой карбонатный концентрат РЗЭ с остаточным влажосодержанием <0,5%. В качестве раствора для извлечения РЗЭ использовался бикарбонат аммония (NH₄HCO₃) квалификации «х.ч.».

Результаты анализа исходного карбонатного концентрата методом ИСП-МС показали относительную неоднородность карбонатного концентрата (табл. 1).

(1 – трехгорлая круглодонная колба, 2 – стойка, 3 – якорная мешалка, 4 – гидрозатвор, 5 – привод мешалки, 6 – термометр, 7 – термостат).

Концентрацию РЗЭ в водных растворах определяли при помощи масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой марки XSeries 2 (Thermo Fisher Scientific, США) Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Определение суммы РЗЭ в растворах проводили методом комплексонометрического титрования с использованием раствора Трилона Б.

Экспериментальная часть

Ранее, на кафедре ТРЭиНМ РХТУ им. Д.И. Менделеева были начаты исследования по изучению химического поведения карбонатов РЗЭ в водных растворах карбоната натрия и поиску оптимальных условий извлечения среднетяжелой группы РЗЭ (СтРЗЭ) из карбонатного концентрата РЗЭ, полученного при переработке руды Томторского месторождения (далее по тексту концентрат РЗЭ) [9].

Было подтверждено [9], что иттрий и РЗЭ среднетяжелой группы характеризуются более высокой растворимостью в водных растворах Na₂CO₃, по сравнению с РЗЭ легкой группы, что позволяет на первых этапах переработки коллективного карбонатного концентрата разрабатывать варианты разделения легкой и среднетяжелой группы РЗЭ. Однако, при дальнейшей переработке выделяемых продуктов, при упаривании растворов происходит образование кристаллов нитрата натрия, приводящее к сокристаллизации РЗЭ и увеличению их потерь. В качестве альтернативных карбонатных реагентов для селективного извлечения иттрия и СтРЗЭ из карбонатного концентрата могут быть углеаммонийные соли.

В ходе работы было исследовано влияние концентрации бикарбоната аммония, температуры и времени перемешивания фаз на извлечение РЗМ из

концентрата РЗЭ в водных растворах карбоната и бикарбоната аммония.

На начальном этапе работы было изучено влияние времени перемешивания на извлечение РЗЭ из концентрата в раствор бикарбоната аммония, рис. 2.

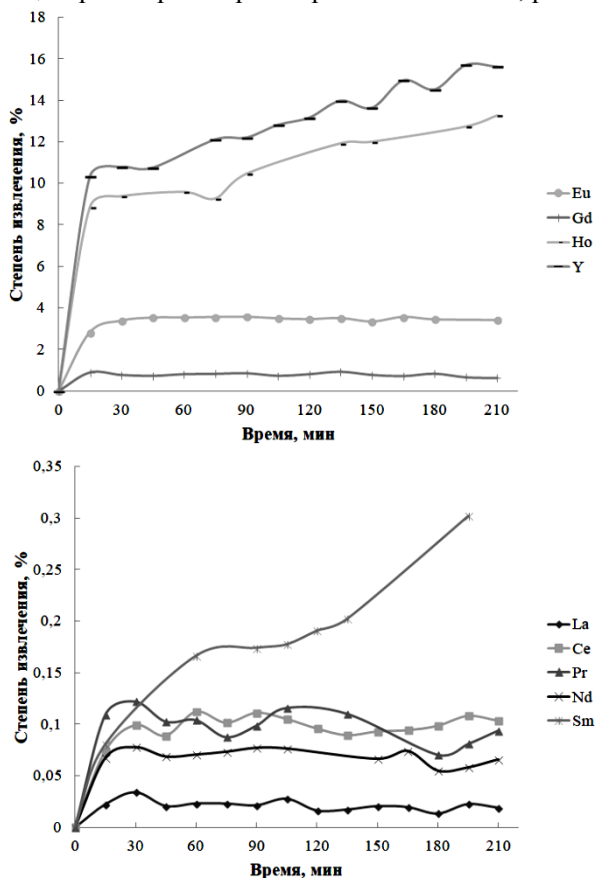


Рис. 2. Кинетические кривые извлечения РЗЭ из карбонатного концентрата при $T:Ж=1:10$ и 17°C в водный раствор $C(\text{NH}_4\text{HCO}_3)_{\text{ISX}} = 1,85 \text{ M}$.

Установлено, что в данных условиях степень извлечения СтРЗЭ (Sm, Eu, Gd, Ho, Y) значительно выше извлечения элементов легкой подгруппы (La, Ce, Pr, Nd). Однако, из-за невысокого содержания тяжелых редких элементов (от Tb до Lu) в исходном концентрате РЗЭ возможна значительная относительная ошибка при определении их концентрации.

Показано, что через 30 минут большинство кинетических кривых извлечения элементов выходят на «плато», кроме самария, иттрия и гольмия, концентрация которых в жидкой фазе продолжает увеличиваться. На 210 минуте степень извлечения иттрия составила чуть больше 15%, а гольмия – более 13%. В бикарбонатный раствор лучше переходят карбонаты РЗЭ иттриевой подгруппы, чем цериевой, что соответствует литературным и экспериментальным данным, полученным нами ранее.

Предполагалось, что с увеличением концентрации бикарбоната аммония и увеличением температуры растворимость компонентов концентрата должна возрасти, поэтому была увеличена концентрация

раствора бикарбоната, повышена температура и продолжительность процесса до 10 часов.

Кинетические кривые, полученные при аналогичном Т:Ж, но с использованием бикарбоната аммония концентрацией 2 М и 25°C представлены на рис. 3.

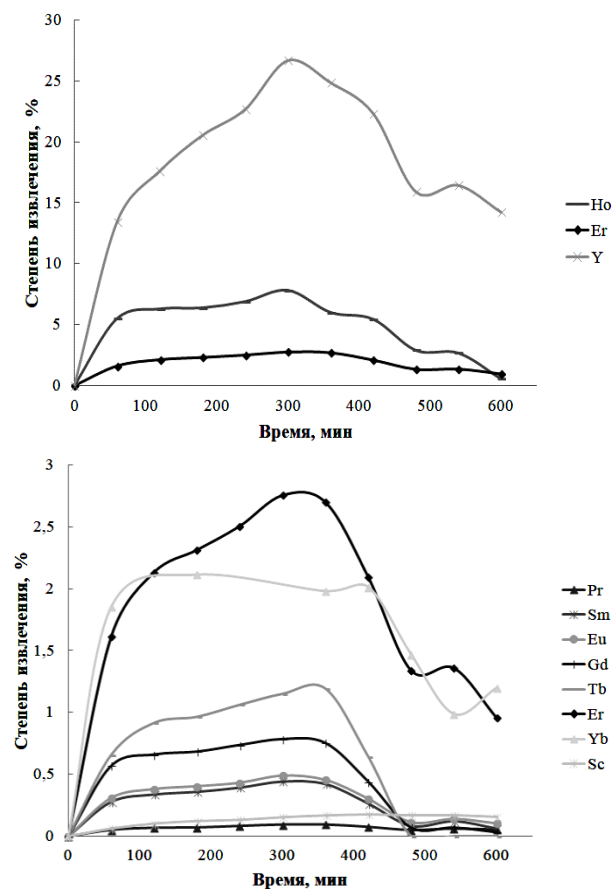


Рис. 3. Кинетические кривые извлечения РЗЭ из карбонатного концентрата при $T:Ж=1:10$ и 25°C в водный раствор $C(\text{NH}_4\text{HCO}_3)_{\text{ISX}} = 2,0 \text{ M}$ в течение 10 часов.

Достижение максимальной степени извлечения для большинства РЗЭ в исследуемых условиях, как и в прошлых, наступает через 30-50 минут. В то же время до 300 минуты продолжается извлечение иттрия, гольмия и эрбия, медленнее – тербия. При этом предельные значения степени извлечения элементов увеличились.

Однако повышение продолжительности процесса до 600 минут приводит к снижению степени извлечения, а также появлению максимума на кинетических кривых, что связано со снижением концентрации РЗЭ в растворе после 300 минуты. Вероятнее всего, это можно объяснить протеканием процесса гидролиза, к которому склоны редкоземельные элементы в щелочных средах, в большей степени элементы иттриевой группы.

Максимальные степени извлечения редкоземельных элементов, достигнутые в данной серии экспериментов представлены на рис. 4.

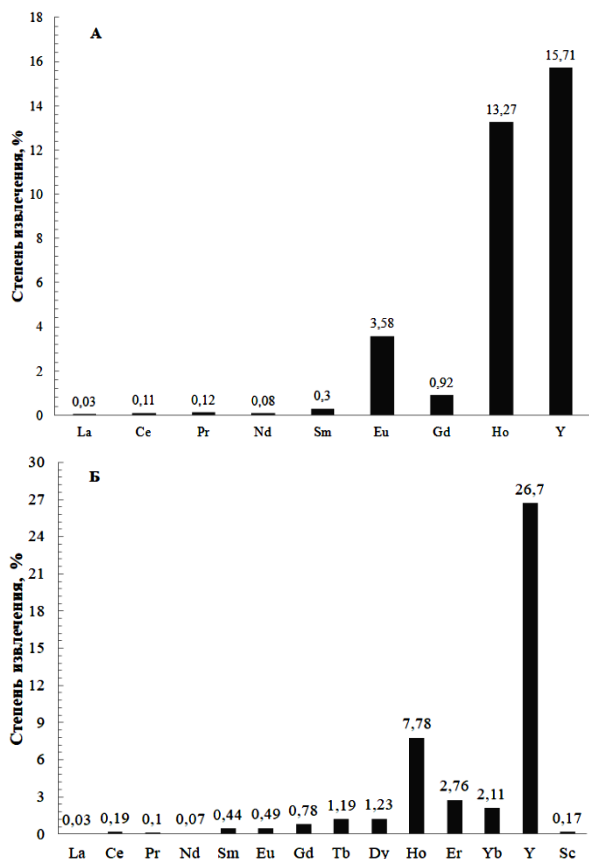


Рис. 4. Степени извлечения РЗЭ, достигнутые при использовании 1,85 М (А) и 2 М (Б) раствора NH_4HCO_3 .

На основании полученных результатов, показано, что в бикарбонатных средах наибольшей растворимостью обладает иттрий, степень извлечения которого составила 26,7-28,7 % при обработке коллективного карбонатного концентрата РЗЭ раствором бикарбоната аммония концентрацией 2 М при 25°C.

Главными недостатками растворения концентрата РЗЭ в водном растворе бикарбоната аммония является невозможность получения концентрированного раствора NH_4HCO_3 из-за его низкой растворимости в воде, его термическая нестойкость (разлагается при $35 \pm 5^\circ\text{C}$) и главное – низкая степень извлечения целевых элементов. Поэтому была проведена обработка карбонатного концентрата РЗЭ раствором карбоната аммония, так как растворимость РЗЭ в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ достигает высоких значений [7]. Кинетические кривые и степени извлечения РЗМ, полученные при аналогичном Т:Ж, но с использованием карбоната аммония концентрацией 3 М и 25°C представлены на рис. 5.

Разницу в растворимости карбонатов РЗЭ в растворе карбоната аммония по сравнению с раствором бикарбоната, а, следовательно, и в их степени извлечения, можно объяснить содержанием карбонат-аниона в исходном растворе реагента, участвующего в образовании карбонатных

комплексов. Состав образующихся комплексов $[\text{LnCO}_3]^+$, $[\text{Ln}(\text{HCO}_3)]^{2+}$ и анионных – $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_n]^{3-2n}$ ($n=2-4$) меняется в зависимости от соотношения концентраций лиганда и иона металла, а также условий среды и ионной силы раствора. Последний карбонатный комплекс играет наиболее значимую роль в реакции комплексообразования, так как имеет наиболее высокие значения константы устойчивости. Возникающие в начале процесса осадки двойных карбонатов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при добавлении избытка осадителя растворяются [8].

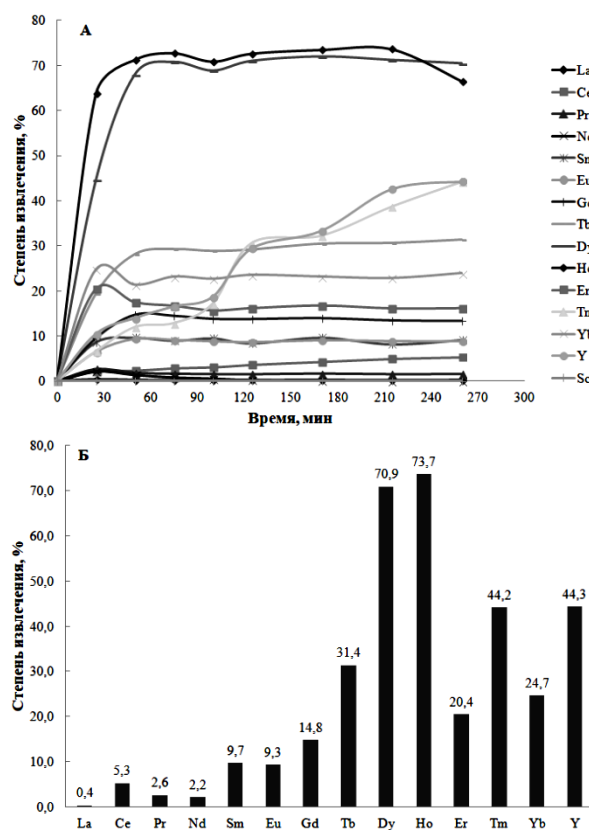


Рис. 5. Кинетические кривые извлечения РЗЭ из карбонатного концентрата при Т:Ж=1:10 и 25°C в водный раствор $\text{C}((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)_{\text{исх}} = 3,0 \text{ М}$ (А) и значения максимальных степеней извлечения РЗЭ (Б).

Обобщая полученные экспериментальные данные и рассматривая их с точки зрения применимости такого рода систем к разделению карбонатного концентрата РЗЭ на легкую и среднетяжелую группу, необходимо учитывать содержание РЗМ и их соотношение в исходном концентрате. Так, на примере конкретного карбонатного концентрата, используемого в данной работе, состав которого отличается преобладающим содержанием легкой группы, и в частности церия (представлен в табл. 1), рассмотрим полученные концентрации РЗЭ в карбонатных растворах, получаемых в процессе извлечения. В таблицах 2 и 3 представлены результаты анализа маточных карбонатных растворов.

Таблица 2. Содержание РЗЭ (г/л) в фильтрах, полученных в процессе извлечения 2 М NH₄HCO₃

Элемент	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
[Ln ³⁺], г/л	< ПО	0,488	0,002	0,069	0,002	0,006	0,001	6·10 ⁻⁴
Элемент	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
[Ln ³⁺], г/л	0,001	< ПО	< ПО	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	< ПО	< ПО

Таблица 3. Содержание РЗЭ (г/л) в фильтрах, полученных в процессе извлечения 3 М (NH₄)₂CO₃

Элемент	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
[Ln ³⁺], г/л	< ПО	0,753	0,024	1,180	0,027	–	0,028	0,009
Элемент	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
[Ln ³⁺], г/л	0,013	0,003	0,007	7·10 ⁻⁴	0,002	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	10 ⁻⁴

Иными словами, несмотря на более высокую степень извлечения иттрия и среднетяжелых РЗЭ при обработке карбонатного концентрата раствором карбоната аммония, в получаемых маточных растворах содержание церия превышает содержание иттрия. При обработке карбоната РЗЭ раствором бикарбоната аммония возможна наработка раствора с преимущественным содержанием иттрия. Полученные результаты указывают, что разделение коллективного концентрата возможно осуществить только при определенных соотношениях РЗМ и карбонат-аниона. Вероятнее всего при избытке последнего все лантаноиды будут переходить в карбонатный раствор в растворимой комплексной форме.

Не исключено, что значительную разницу в содержании церия в фильтрах по сравнению с другими легкими РЗЭ (La, Pr и Nd), помимо его высокого содержания в исходном концентрате, можно объяснить его окислительно-восстановительными свойствами и образованием растворимых соединений церия, в которых он может находиться в окисленном состоянии. Дальнейшее выделение церия из получаемых маточных растворов можно осуществлять традиционными методами отделения Ce⁴⁺ от остальной группы РЗЭ.

Заключение

Установлено, что Y и РЗЭ среднетяжелой группы значительно лучше растворимы в растворах NH₄HCO₃ и (NH₄)₂CO₃, при сравнении с РЗЭ легкой группы. Наибольшая растворимость в растворах бикарбоната и карбоната аммония наблюдается для иттрия, что позволяет за одну ступень извлекать до 26% и 44% этого элемента, соответственно.

Таким образом, несмотря на невысокую степень извлечения, в отдельных случаях, способ многоступенчатой обработки коллективного карбонатного концентрата РЗЭ раствором 2 М бикарбоната аммония можно рассматривать как вариант селективного выделения иттрия.

Авторы данной работы выражают благодарность Иванову Павлу Игоревичу, сотруднику Центра коллективного пользования

РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведение необходимых инструментальных анализов.

Список литературы

- Luca S., Mauro B., Grazia A., Alessandro V., Domenico F., Claudio F., Raffaele C., Gianfranco D. An in-depth multi-technique characterization of rare earth carbonates – RE₂(CO₃)₃·2H₂O – owning tenerite-type structure // Journal of Rare Earths. 2021. V.40. Is. 8. P. 1281-1290.
- Ruberlan G.S., Carlos A.M., Éder D.O. Selective cerium removal by thermal treatment of mixed rare earth oxalates or carbonates obtained from non-purified rare earth sulphate liquor // Minerals Engineering. 2019. V. 139. Art. 105865.
- Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
- Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова Думка, 1966. 494 с.
- Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск: издательство Томского университета, 1959. 522 с.
- Litvinova T., Kashurin R., Lutskiy D. Complex Formation of Rare-Earth Elements in Carbonate–Alkaline Media // Materials. 2023. V. 16(8). Art. 3140.
- Mari E. de Vasconcellos a, S.M.R. da Rocha, W.R. Pedreira, Carlos A. da S. Queiroz, Alc'idio Abrao. Solubility behavior of rare earths with ammonium carbonate and ammonium carbonate plus ammonium hydroxide: Precipitation of their peroxycarbonates // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 451. P. 426-428.
- Litvinova, T.; Kashurin, R.; Zhadovskiy, I.; Gerasev, S. The Kinetic Aspects of the Dissolution of Slightly Soluble Lanthanoid Carbonates // Metals. 2021. V. 11. Art. 1793.
- Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Разделение коллективного концентрата редкоземельных элементов на легкую и среднетяжелую группу в карбонатных средах // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 9. С. 108-111.

УДК 621.039.7

Лукьянчиков И.Ю., Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Покальчук В.С.

Влияние влажности на адсорбцию радона активированным углём

Лукьянчиков Илья Юрьевич – студент 5-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; lukieianchikov.i.i@muctr.ru.

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии;

Меркушкин Алексей Олегович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Обручиков Александр Валерьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Покальчук Вероника Сергеевна – инженер кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии.

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

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

Экспериментально определены параметры динамической адсорбции радона-222 на четырёх марках активированного угля в условиях различной относительной влажности воздушного потока. Показано, что константа Генри снижается, а толщина слоя равновесной адсорбции увеличивается с ростом влажности воздуха.

Ключевые слова: радон-222, адсорбция, активированный уголь, константа Генри, толщина слоя равновесной адсорбции, динамическая адсорбция, влажность воздуха.

THE INFLUENCE OF HUMIDITY ON RADON ADSORPTION BY ACTIVATED CARBON

Lukianchikov I.Y., Magomedbekov E.P., Merkushkin A.O., Obrushikov A.V., Pokalchuk V.S.

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

The parameters of dynamic adsorption of radon-222 on four brands of activated carbon under conditions of different relative humidity of the air flow have been experimentally determined. It is shown that Henry's constant decreases and the thickness of the equilibrium adsorption layer increases with increasing air humidity.

Keywords: radon-222, adsorption, activated carbon, Henry's constant, the thickness of the equilibrium adsorption layer, dynamic adsorption, air humidity.

Введение

Радон вносит основной вклад в облучение гражданского населения и персонала хранилищ, содержащие отработавшие источники ионизирующего излучения на основе ^{226}Ra [1]. Контроль концентрации радона в воздухе рабочих помещений является первостепенной задачей при обеспечении радиационной безопасности. Известен ряд способов снижения концентрации радона в воздухе помещений, (герметизация стен и трещин в фундаменте, установка систем иммобилизации радона и др.); основным профилактическим мероприятием является проветривание помещений. Однако, данный метод снижения концентрации радона не применим к таким объектам повышенной радоновой опасности как хранилища РАО [2]. Наиболее простым и эффективным способом снижения концентрации радона в воздухе объектов повышенной радоновой опасности является применение воздушных фильтров в вентиляционных системах или установка систем улавливания радона. Данные системы должны быть оптимизированы с учётом конкретных условий производственной среды и свойств адсорбирующего материала.

Это обуславливает интерес к исследованию параметров адсорбции радона на разных марках угля и поиску наиболее эффективных материалов для использования в качестве специальных воздушных фильтров в вентиляционных системах как технологических, так и гражданских объектов.

Известно, что присутствие паров воды в воздухе может оказывать сильное негативное влияние на адсорбцию радона [3, 4]. Сравнение различных марок активированного угля по их сорбционной способности по отношению к радону в условиях повышенной влажности полезно для обоснованного выбора оптимального сорбента, пригодного для использования в системах очистки воздуха хранилищ РАО. Целью представленной работы является экспериментальное определение параметров динамической адсорбции радона на четырёх марках активированного угля в условиях различной относительной влажности воздушного потока.

Экспериментальная часть

Определение параметров распределения радона в слое сорбента в зависимости от влажности воздушного потока проводили в проявительном (импульсном) режиме подачи ^{222}Rn в колонку. Эксперименты проводили с углями марок АГ-3, СКТ-3, ВСК-5 и NWC 12x40 при среднем объёмном расходе воздуха через колонку 2-3 л/мин. Продолжительность экспозиции колонки в токе воздуха в экспериментах подбиралось так, чтобы максимум распределения радона приходился на центральные секции колонки. Все эксперименты проводили при температуре $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Для изучения динамической адсорбции изотопов радона на различных сорбционно-фильтрующих материалов был собран экспериментальный стенд, принципиальная схема которого приведена на рис. 1.

Принцип работы стенда заключается в следующем. Через адсорбционную колонку пропускали влажный воздух с заданным расходом. Влажность регулировали количеством пенопластовых поплавков в аспираторе или объёмным расходом воздуха через аспиратор (уменьшение расхода приводит к росту относительной влажности выходящего потока, увеличение – к снижению). В поток воздуха коротким импульсом вводился накопленный в изотопном генераторе ^{222}Rn . После прекращения пропускания воздушной смеси через разборную колонку сорбент с каждой секции помещали в герметичный пластиковый контейнер. После выдержки в течение нескольких часов проводили гамма-спектрометрию дочернего продукта распада – ^{214}Pb .

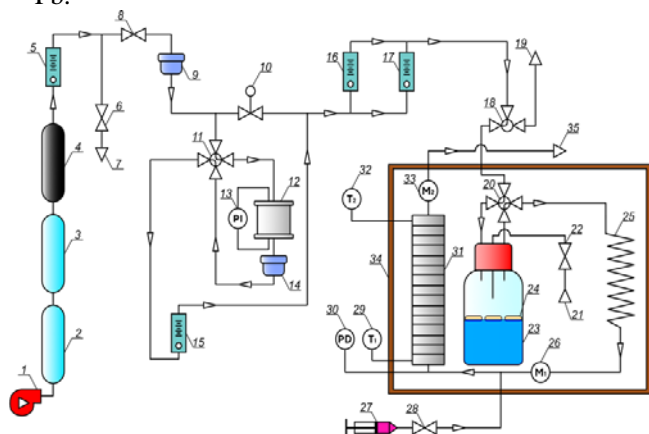


Рис. 1. Схема стенда для изучения динамической адсорбции радона. 1 – компрессор; 2, 3 – колонки с сигнальным силикагелем; 4 – колонка с активированным углём; 5 – поплавковый; 6 – двухходовой кран; 7, 8 – выход в вентиляцию; 8 – двухходовой кран; 9 – механический фильтр тонкой очистки; 10 – игольчатый кран-регулятор тонкой настройки; 11 – X-образный четырёхходовой кран; 12 – генератор Rn-220; 13 – электронный

дифференциальный манометр; 14 – механический фильтр тонкой очистки; 15 – поплавковый ротаметр; 16 – электронный ротаметр; 17 – электронный ротаметр; 18 – трёхходовой кран L-образный; 19 – выход в вентиляцию; 20 – X-образный четырёхходовой кран; 21 – точка ввода воды в увлажнитель воздуха; 22 – двухходовой кран; 23 – увлажнитель воздуха; 24 – пенопластовые поплавки; 25 – металлический теплообменник; 26 – точка измерения влажности; 27 – генератор Rn-222; 28 – двухходовой кран; 29 – точка контроля температуры; 30 – точка измерения перепада давления в колонке; 31 – секционированная сорбционная колонка; 32 – точка контроля температуры; 33 – точка измерения влажности; 34 – суховоздушный термостат.

Результаты и обсуждение

На основании экспериментальных данных были определены константа Генри (K_H) и толщина слоя равновесной адсорбции (L_e) радона на четырёх марках активированного угля при различной влажности воздуха (табл. 1). Для расчёта параметров динамической адсорбции радона на основании послойной гамма-спектрометрии была использована специально разработанная методика, подробно описанная нами в работе [5]. Толщина слоя равновесной адсорбции (L_e) увеличивается с ростом содержания влаги в сорбенте. Это можно объяснить расширением зоны массопередачи, которое приводит к снижению эффективности массообмена.

Графики зависимости констант Генри адсорбции радона от влажности воздуха (рис. 2) демонстрируют монотонное снижение K_H с увеличением влажности воздушного потока, что может объясняться прогрессирующим заполнением молекулами воды микропор активированного угля, отвечающих за адсорбцию радона.

Таблица 1. Константы Генри адсорбции радона из влажного воздуха на активированном угле разных марок.

Уголь	Поток, л/мин	R_H , %	Влагодержание угля, %	влаж. K_H	сух. K_H	K_H влаж./сух.	L_e , см
АГ-3	2,02	0,0	0,0	1 319	1 319	100%	1,13
	2,00	27,2	2,2	740	1 314	56%	1,29
	2,00	35,4	4,4	553	1 309	42%	1,43
	3,01	52,9	14,0	159	1 318	12%	2,35
	2,00	65,2	22,0	68	1 319	5%	2,44
NWC	2,00	0,0	0,0	4 207	4 207	100%	0,70
	2,00	32,5	1,5	3 665	4 242	86%	0,79
	2,00	51,3	6,8	2 391	4 175	57%	0,90
	2,01	67,3	30,0	414	4 196	10%	4,10
BCK-5	2,00	0,0	0,0	3 682	3 682	100%	1,07
	2,03	28,5	2,8	3 230	3 682	88%	1,18
	2,50	53,0	17,2	1 345	3 653	37%	2,01
	2,00	65,4	34,0	383	3 682	10%	3,43
СКТ-3	1,99	0,0	0,0	2 447	2 447	100%	0,78
	2,00	28,2	2,7	1 908	2 437	78%	1,02
	3,00	50,7	17,9	827	2 447	34%	1,02
	2,00	64,6	41,8	157	2 447	6%	0,87

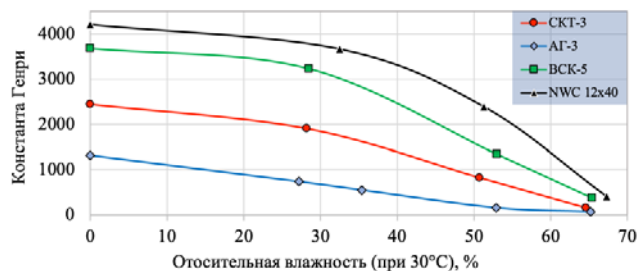


Рис. 2. Зависимость константы Генри от относительной влажности воздуха.

Марки кокосового угля ВСК-5 и NWC 12x40 обладают большей адсорбционной способностью в условиях повышенной влажности воздушного потока по сравнению с марками АГ-3 и СКТ-3. Графическое представление полученных данных в виде отношений констант Генри адсорбции радона из влажного и сухого воздуха (рис. 3) позволяет наглядно сопоставить различные марки угля между собой по их чувствительности к присутствию в воздухе водяных паров. Так, видно, что кокосовые угли ВСК-5 и NWC12x40 оказались менее чувствительны к влаге: снижение константы Генри адсорбции радона на них вплоть до относительной влажности 30% не превышает 15% от исходной величины.

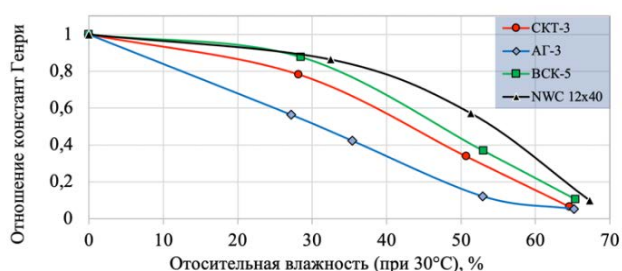


Рис. 3. Зависимость отношения констант Генри от относительной влажности воздуха для разных марок угля.

По эффективности адсорбции радона в условиях повышенной влажности исследованные марки угля располагаются в следующем порядке: NWC>ВСК-5>СКТ-3>АГ-3.

Кокосовые угли марок ВСК-5 и NWC 12x40 можно использовать для удаления радона из воздуха

при относительной влажности до 30%, так как при относительной влажности менее 30% константа Генри адсорбции радона на них изменяется незначительно. Полученные данные позволяют сделать вывод о непригодности марок АГ-3, ВСК-5 для использования в условиях повышенного значения влажности воздуха без применения устройств осушения воздушного потока.

Заключение

Результаты этого исследования показали, что адсорбция радона на активированном угле сильно зависит от относительной влажности воздушного потока. При увеличении влажности ухудшаются как равновесный (K_r), так и кинетический (L_c) параметры динамической адсорбции. Использование данных типов сорбентов в качестве материала воздушного фильтра для удаления радона должно быть тщательно оптимизировано с учетом конкретных условий окружающей среды на объекте.

Список литературы

1. Manocchi F.H., Campos M.P., Dellamano J.C., Silva G.M. Radon exposure at a radioactive waste storage facility // Journal of Radiological Protection, Vol. 34, 2014. pp. 339–346.
2. Киселев С.М., Жуковский М.В., Стамат И.П., Ярмошенко И.В. Радон. От фундаментальных исследований к практике регулирования. Москва. 2016.
3. Kapitanov Y.P., Pavlov I.V., Semikin N.P., Serdyukova A.S. Adsorption of radon on activated carbon // International Geology Review, Vol. 12, No. 7, 1970. pp. 873-878.
4. Pojer P.M., Peggie J.R., O'Brien R.S., Solomon S.B., Wise K.N. Performance of a Diffusion Barrier Charcoal Adsorption ^{222}Rn Monitor Under Conditions of Varying Humidity and Temperature // Health Physics, Vol. 58, No. 1, 1990. pp. 13-19.
5. Magomedbekov E.P., Merkushkin A.O., Pokalchuk V.S., Obrushikov A.V., Lukiyanchikov 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. 9569, December 2022.

УДК 621.039.322

Марьянян Д.А., Шимко В.Г., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Катализаторы на основе оксидов меди и цинка для изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды

Марьянян Диана Араиковна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);

Шимко Виталий Георгиевич, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);

Вораксо Иван Андреевич, аспирант 3 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, младший научный сотрудник лаборатории технологий стабильных изотопов лёгких элементов и меченых соединений, e-mail: vorakso.i.a@muctr.ru;

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, старший научный сотрудник лаборатории технологий стабильных изотопов лёгких элементов и меченых соединений; Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., доц., заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики.

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

*В статье представлена отработка методики приготовления катализаторов на основе оксидов цинка, меди, а также смеси оксидов меди и цинка, в качестве носителя использовался оксид алюминия. Экспериментально определены активности перечисленных катализаторов в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды.**Ключевые слова: химический изотопный обмен (ХИО), гетерогенный катализатор, каталитическая активность, система вода-углекислый газ.***CATALYSTS BASED ON COPPER AND ZINC OXIDES FOR OXYGEN ISOTOPE EXCHANGE BETWEEN CARBON DIOXIDE AND WATER VAPOR**

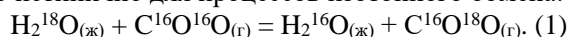
Vorakso I.A., Maryanyan D.A., Chebotov A.Yu., Rastunova I.L., Shimko V.G.

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

*The article presents methods of preparation of catalysts based on zinc, copper and zinc-copper mixed oxides on the aluminum oxide carrier. Catalytic activities of these oxides were obtained in a reaction of isotope exchange between carbon dioxide and water vapor.**Keywords: chemical isotope exchange (ChIE), heterogeneous catalyst, catalytic activity, water-carbon dioxide system.***Введение**

Стабильные изотопы кислорода нашли широкое практическое применение благодаря различиям в ядерно-физических свойствах. Их применяют в медицине (в частности, для ПЭТ-томографии), энергетике, биологии, а также в качестве метки в научных исследованиях различного рода.

Наиболее эффективными промышленными методами разделения изотопов кислорода считаются ректификация воды под вакуумом ($\alpha = 1,0063$ при $T = 343\text{K}$ и $P = 31$ кПа) и низкотемпературная ректификация монооксида азота ($\alpha = 1,037$ при $T = 120\text{K}$). Привлекательной альтернативой обозначенным методам выступают реакции химического изотопного обмена (ХИО). Среди методов ХИО выделяют сернистоокислый, азотнокислотный, карбонатный и углекислотный [1]. Наиболее перспективным из данных методов является углекислотный ввиду безопасности реагентов и оптимальности термодинамических характеристик ($\alpha = 1,042$ при $T = 298$ К) [2]. Особенностью системы вода-углекислый газ является концентрирование тяжёлого изотопа в газовой фазе, что нетипично для процессов изотопного обмена:



В промышленности этот метод не нашёл широкого применения из-за плохой кинетики,

обусловленной малой растворимостью ($0,878$ мл/100г H_2O) [3] и низкой скоростью сольватации углекислого газа в воде. Для улучшения растворимости диоксида углерода в воде можно использовать гомогенные катализаторы [4], но это не является технологичным, поэтому имеет смысл проводить гетерогенный катализ в парогазовой смеси. Активные центры гетерогенного катализатора не должны блокироваться жидкой водой. Следовательно, катализатор должен быть пространственно разделён с потоком жидкой воды или иметь гидрофобную поверхность. Гидрофобный катализатор был предложен в работе [5]. А в работе [6] было предложено проводить изотопный обмен кислорода между углекислым газом и водой в контактном устройстве мембранного типа, разработанном ранее в РХТУ им. Д.И. Менделеева для проведения реакции изотопного обмена в системе вода-водород.

Поиск эффективного катализатора ХИО даёт почву для получения менее масштабных, а, значит, более экономичных установок для разделения изотопов кислорода.

Методика приготовления катализаторов

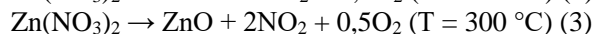
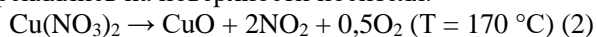
В данной работе рассмотрены гетерогенные катализаторы на основе оксидов меди, цинка и их смеси на оксиде алюминия в качестве носителя. В

качестве основного способа приготовления катализаторов использовали метод пропитки носителя растворами солей металлов с последующим термическим разложением соли на поверхности носителя. В качестве носителя использовали гранулированный γ -оксид Al_2O_3 производства Hong Kong Chemical Corporation. Характеристики носителя приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики носителя Al_2O_3

Характеристика	Значение
Диаметр гранул, мм	3,0-5,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,70
Удельная поверхность, м ² /г	360
Общий объём пор, см ³ /г	0,38

Для пропитки носителя использовали водные растворы нитратов меди, цинка и их смеси ввиду удобства получения металлов в оксидной форме. Для приготовления одного образца катализатора использовалось 15 г. носителя, который затем помещался в 50 мл. 2М водного раствора соответствующей соли. В случае с смесью цинк-медь – по 25 мл раствора нитрата меди и цинка соответственно. Носитель пропитывался раствором в течение недели. Далее образец нагревался с целью избавления от излишней влаги, после чего перемещался в керамическую тигель-лодочку и помещался в муфельную печь, где прокаливался до полного разложения нитрата по уравнениям реакции 2 и 3, в ходе которых получаемые оксиды закреплялись на поверхности носителя.



Затем образец отправлялся на элементный анализ, анализ поверхности и химического состава.

Структурные исследования катализаторов

Перед проведением экспериментов по определению активности катализаторов были выполнены исследования поверхности методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофлуорисцентного анализа (РФА). Результатом РФА являются атомные концентрации молекул, но так как мы точно знаем химический состав образцов, можно пересчитать атомные концентрации элементов в мольные концентрации компонентов. Химический состав поверхности образцов катализаторов представлен в таблице 2.

Результаты исследования поверхности методом СЭМ представлены на рисунке 1. Из фото видно, что образцы имеют схожую структуру поверхности.

Из результатов СЭМ и РФА можно сделать вывод, что оксид цинка закрепляется на поверхности оксида алюминия: при одинаковых концентрациях в прекурсорах (2М растворы нитратов меди и цинка) на поверхности готовых образцов преимущественно находится оксид цинка.

Экспериментальная часть

Эксперименты по определению активности образцов проводили на установке и по методике, которые описаны в работе [7]. Эксперименты проводились в едином режиме насыщения (60 °С) для создания эквимольной реакционной смеси во всех экспериментах, потоке G углекислого газа 26,6 нл/ч и температуре в каталитическом реакторе 75 °С.

Результаты экспериментов по определению активности катализаторов на основе CuO и ZnO, а также их сравнение с промышленным катализатором НТК-10-2ФМ, показавшего свою эффективность в исследуемой реакции, приведены в таблице 3.

Таблица 2. Результаты РФА образцов катализаторов

Содержание компонента, мол. %	Образец		
	ZnO/Al ₂ O ₃	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	CuO/Al ₂ O ₃
CuO	-	29	52
ZnO	76	66	-
Al ₂ O ₃	24	5	48

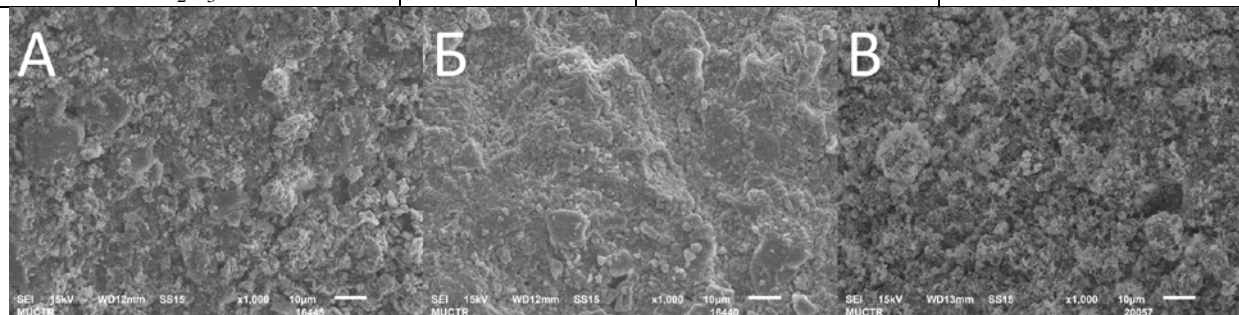


Рисунок 1. СЭМ-изображения поверхностей образцов: А – CuO/Al₂O₃; Б – ZnO/Al₂O₃; В – CuO/ZnO/Al₂O₃.

Таблица 3. Результаты серии экспериментов по определению активности катализаторов

Название катализатора	T _p , °C	T _{нас} , °C	G _{CO2} , нл/час	F	k, с ⁻¹	R, моль/(м ³ ·с)
CuO/Al ₂ O ₃	75,00	65,00	26,6	0,05±0,01	0,21±0,09	1,29±0,57
ZnO/Al ₂ O ₃				0,095±0,02	0,39±0,04	2,39±0,87
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃				0,209±0,02	0,927±0,09	5,68±0,53
НТК-10-2ФМ [7]				0,357±0,032	2,35±0,35	14,4±2,2

Из результатов экспериментов видно, что индивидуальные оксиды меди и цинка, нанесённые на оксид алюминия, показывают слабую каталитическую активность в исследуемой реакции. Однако катализатор из смеси оксидов меди и цинка, нанесённый на оксид алюминия, проявляет в 2-3 раза большую активность, что может говорить о синергетическом эффекте компонентов образца. Однако, активность образца $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ почти в 2,5 раза меньше, чем для промышленного цементного катализатора НТК-10-2ФМ [7], в основе состава которого лежат оксиды меди, цинка, алюминия и кальция.

Для образца на основе оксида цинка провели эксперимент и при других температурах с целью определения энергии активации реакции каталитического изотопного обмена между углекислым газом и парами воды. Для этого была построена температурная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды в аррениусовских координатах. Результат приведён на рисунке 2.

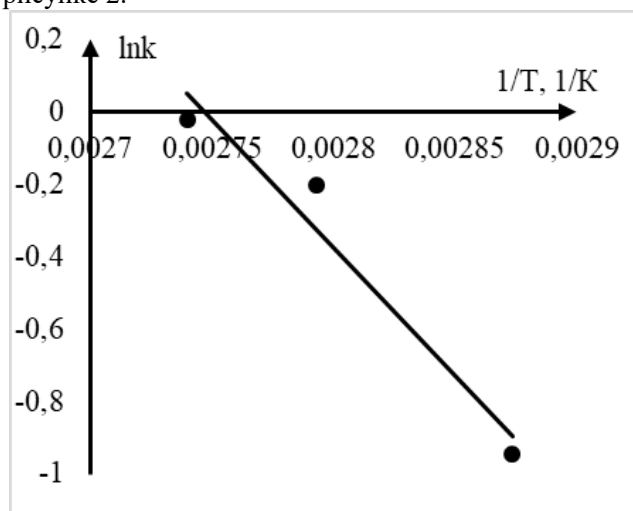


Рисунок 2. Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции ИО между углекислым газом и водой для образца $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$.

По тангенсу угла наклона прямой определили значение наблюдаемой энергии активации приготовленного катализатора $E_{\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3} = 58,8 \pm 8,2$ кДж/моль). Полученное значение практически в два раза меньше, чем для катализатора НТК-10-2ФМ ($E_{\text{НТК-10-2ФМ}} = 111 \pm 17$ кДж/моль) [7]. Такое различие говорит о большем влиянии диффузионных

процессов на лимитирующую стадию процесса каталитического изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды.

Дальнейшее исследование составов катализаторов, а также исследование самого механизма каталитической реакции может помочь в нахождении перспективных катализаторов для реакции изотопного обмена.

Анализы СЭМ и РФА проведены в Центре Коллективного Пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030»

Список литературы

1. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю., Разделение изотопов кислорода методом химического изотопного обмена углекислого газа с водой в мембранных контактных устройствах. // Успехи в химии и химической технологии, 2019. С. 100-101.
2. 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.
3. Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева, Химические свойства неорганических веществ. // М.: Химия. 2000. 480 с.
4. Андреев Б.М., Гуменюк Т.Д., Зельвенский Я.Д., Мерецкий А.М. Изучение кинетики изотопного обмена кислорода между водой и углекислым газом в присутствии растворимых добавок // Isotopenpraxis. 1971. Vol.7, №5. P.180-184.
5. Вораксо И.А., Гладихина М.М., Марьян Д.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Гидрофобный катализатор химического изотопного обмена между углекислыми газом и парами воды // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. XXXVI. №9 (258). С.77-79.
6. 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.
7. Курчева Т.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Изотопный обмен кислорода между углекислым газом и водой на гетерогенном катализаторе // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV. №9 (244). С.121-123.

УДК 621.039.73

Миронова Д.А., Куликова С.А., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е.

Иммобилизация отработанного вакуумного масла с использованием магний-калий-фосфатной матрицы

Миронова Диана Александровна, студентка 4-го курса 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, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Куликова Светлана Анатольевна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории радиохимии, e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru;

Винокуров Сергей Евгеньевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимии; ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19.

Синтезированы образцы магний-калий-фосфатного (МКФ) компаунда, содержащие имитатор отработанного вакуумного масла ВМ-4, сорбированного на аэросиле, а также волластонит в качестве модификатора матрицы. Изучены прочность на сжатие, огнестойкость и устойчивость к термическим циклам замораживания/оттаивания полученных образцов. Показано, что показатели качества МКФ компаунда, содержащего до 13,2 масс.% вакуумного масла, соответствуют нормативным требованиям к качеству цементных компаундов.

Ключевые слова: магний-калий-фосфатная матрица, вакуумное масло, иммобилизация, прочность на сжатие, огнестойкость, устойчивость к термическим циклам.

IMMOBILIZATION OF SPENT VACUUM OIL USING A MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE MATRIX

Kulikova S.A.*, Mironova D.A., Tyupina E.A., Vinokurov S.E.

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

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

Samples of a magnesium potassium phosphate (MPP) compound containing a simulant of spent vacuum oil ВМ-4 sorbed on aerosil, as well as wollastonite as a matrix modifier were synthesized. Compressive strength, fire resistance and resistance to thermal cycles of freezing/thawing of the obtained samples were studied. It was shown that the quality indicators of MPP compound containing up to 13.2 wt% of vacuum oil meet the regulatory requirements for the quality of cement compounds.

Key words: magnesium potassium phosphate matrix, vacuum oil, immobilization, compressive strength, fire resistance, thermal cycling resistance.

Введение

Органические жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) образуются на предприятиях ядерного топливного цикла, а также в центрах ядерных исследований и в медицине. К таким отходам относятся экстрагенты и разбавители, используемые в процессах регенерации отработавшего ядерного топлива, смазки, применяемые при эксплуатации АЭС, сцинтилляционные жидкости из аналитических лабораторий и др. Отработанные радиоактивные вакуумные масла образуются на АЭС путем поступления из насосов теплоносителя первого контура и турбин и обычно относятся к низкоактивным отходам с содержанием небольших количеств радионуклидов [1]. В настоящее время нет принятой технологии иммобилизации таких ЖРО. Таким образом, разработка эффективной технологии иммобилизации органических ЖРО является актуальной.

Известны предлагаемые методы деструкции органических ЖРО, их очистки [2,3] и повторного использования регенерата или их иммобилизации в различные матрицы (без предварительной переработки) [4]. Первые два подхода позволяют существенно снизить объем отходов (от 10 до 1000 раз), однако их

применение ограничено. Это связано с рядом недостатков: отсутствие эффективной системы газоочистки при термической деструкции, необходимость поддержания температуры и pH среды, наличие окислителя (в случае биологического окисления и озонирования), необходимость отдельного сбора ЖРО (согласно классификации по составу и характеру радиоактивных загрязнений), а также проведение анализа физико-химических свойств очищенного дистиллята. Кроме того, в результате образуются вторичные ЖРО, которые нуждаются в иммобилизации [5,6].

В качестве матриц для иммобилизации органических ЖРО рассматривали цемент и полимеры. Следует отметить, что при их иммобилизации в цемент отмечается низкая степень включения отходов, что приводит к значительному увеличению объема отвержденных отходов, подлежащих хранению и/или захоронению [7], а цементный компаунд обладает низкой водоустойчивостью и механической прочностью [1]. Существенным недостатком иммобилизации органических ЖРО в полимеры является высокая стоимость материалов и необходимость обезвреживания продуктов, поскольку

прочность матриц с влажными отходами сравнительно низка, а скорость выщелачивания - высокая [8].

Следовательно, в настоящее время необходима либо оптимизация уже существующих подходов, либо разработка новых технологий иммобилизации органических ЖРО. Ранее было показано, что компаунд на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, которая образуется при комнатной температуре и атмосферном давлении и является аналогом природного минерала К-струвит, является перспективным материалом для иммобилизации различных типов ЖРО [9-13].

Таким образом, целью данного исследования является определение возможности отверждения органических ЖРО на примере имитатора отработанного вакуумного масла с использованием МКФ матрицы и исследование свойств образующегося компаунда.

Экспериментальная часть

Синтез образцов МКФ компаунда проводили в соответствии с методикой, описанной ранее в работах [10,11], при массовом соотношении компонентов $MgO:H_2O:K_2HPO_4 = 1:2:3$, при комнатной температуре. Для получения образцов использовали оксид магния (MgO , ГОСТ 4526-75, ООО «РусХим»), предварительно прокаленный при $1300^\circ C$ в течение 3 часов, характеристики которого приведены в работе [14], а также дигидроортофосфат калия (K_2HPO_4 , ТУ 6-09-5324-87, ООО «ТД «Химмед»), измельченный до размера частиц 0,15-0,25 мм.

Образцы МКФ компаунда, содержащие имитатор отработанного вакуумного масла, получали путем отверждения масла ВМ-4 (ТУ 38.401-58-3-90, «РУСМА», Россия). Для кондиционирования вакуумного масла проводили его предварительное поглощение адсорбентом с образованием твердого вещества, которое затем возможно включить в консервирующую матрицу, как было показано ранее в работе [5]. В качестве адсорбента использовали аэросил (SiO_2 , ТУ У24.1-31695418 002-2008, ООО «ТД «Химмед») с удельной поверхностью $380\text{ м}^2/\text{г}$. Удельное поглощение аэросилом вакуумного масла составило $7,27\text{ г масла}/\text{г аэросила}$.

Ранее в работах [11,12] показано, что устойчивость компаунда может быть повышена при введении различных минеральных наполнителей. Синтезировали также образцы, содержащие минеральный модификатор – волластонит ($CaSiO_3$, FW-200, Nordkalk, Финляндия) с размером частиц $<0,16\text{ м}$.

В результате получили образцы МКФ компаунда кубической формы с размерами $2 \times 2 \times 2\text{ см}$, содержащие до 20 масс.% аэросила с предварительно сорбированным вакуумным маслом и до 20 масс.% волластонита.

Определение прочности на сжатие образцов МКФ компаунда и их устойчивость к 30 термическим циклам замораживания/оттаивания (в диапазоне температур от -40 до $+40^\circ C$) проводили с использованием испытательной машины Cybertronic 500/50 kN (Testing Bluhm & Feuerherdt GmbH, Германия) и тест-камеры

тепла и холода МК-53 (Binder, Германия), соответственно. Для изучения высокотемпературного воздействия на компаунд проводили испытание по воздействию открытого пламени спиртовой горелки на образцы. Огнестойкость образцов МКФ компаунда оценивали по времени, необходимому для возгорания компаунда.

Результаты и обсуждение

Установлено, что прочность на сжатие образцов МКФ компаунда снижается при увеличении содержания масла в образцах (рис.1); такая же закономерность прослеживается и для образцов, содержащих волластонит. При этом прочность на сжатие образцов возрастает пропорционально добавленному в состав компаунда количеству волластонита (рис.1). Прочность на сжатие всех образцов соответствует нормативным требованиям – не менее $4,9\text{ МПа}$ [15]. При этом при синтезе образцов, содержащих 20 масс.% аэросила с вакуумным маслом, наблюдалось маслоотделение. Таким образом установлено, что оптимальным наполнением компаунда является не более 15 масс.% аэросила с вакуумным маслом, а прочность на сжатие таких образцов составляет от 6 МПа без введения модификатора до 17 МПа при содержании 15 масс.% волластонита (рис.1).

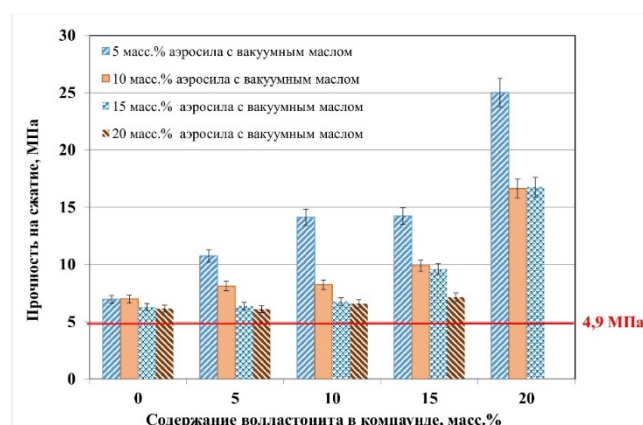


Рис. 1. Прочность на сжатие образцов МКФ компаунда, содержащих имитатор отработанного вакуумного масла

Отмечено, что стойкость образцов к воздействию открытого пламени спиртовой горелки снижается с ростом содержания вакуумного масла в компаунде. Следует отметить, что образец, содержащий 20 масс.% аэросила с вакуумным маслом, загорелся с выделением масла спустя 40 сек после начала воздействия открытого пламени. Наиболее стойкими к воздействию пламени спиртовой горелки оказались все образцы, содержащие не более 15 масс.% аэросила с вакуумным маслом или 13,2 масс.% вакуумного масла.

Установлена высокая устойчивость образцов, содержащих 15 масс.% аэросила с вакуумным маслом и 15 или 20 масс.% волластонита, к 30 термическим циклам замораживания/оттаивания ($-40...+40^\circ C$): прочность на сжатие образцов составила $9,6$ и $16,8\text{ МПа}$, соответственно.

Таблица 1. Устойчивость к термическим циклам образцов, содержащих 13,2 масс.% вакуумного масла

Содержание в образце волластонита	Прочность на сжатие, МПа		
	После замораживания/оттаивания	Контрольный образец	Требования
15 масс.%	9,7	9,6	Не менее 4,9 [10]
20 масс.%	15,8	16,8	

Таким образом, по результатам исследований прочности на сжатие, огнестойкости и устойчивости к термическим циклам замораживания/оттаивания выбрано оптимальное наполнение МКФ компаунда вакуумным маслом, составляющее 13,2 масс.%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10202, <https://rscf.ru/project/22-73-10202/>.

Список литературы

1. Похитонов Ю.А. Применение полимеров в процессах иммобилизации жидких органических радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. – 2019. – № 4(9). – С. 91-100.
2. Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И. и др. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ^{137}Cs // Перспективные материалы. – 2010. № 8. – С. 329-333.
3. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Том 25. № 6 (122). – С. 70-74.
4. Tyupina E.A., Sazonov A.B., Sergeecheva Y.V. et al. Application of thermally expanded graphite for the cementation of cesium- and tritium-containing waste oils // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – Том 7. № 2. – С. 196 – 203.
5. Волкова Т.С. Иммобилизация отработанных вакуумных масел, загрязненных радионуклидами: дисс. ... канд. хим. наук, 2014.
6. Волкова Т.С., Слюнчев О.М., Тананаев И.Г., Бобров П.А. Способы обращения с органическими ЖРО // Вопросы радиационной безопасности. – 2012. – № 1. – С. 48-60.
7. Германов А.В. Иммобилизация органических жидких радиоактивных отходов методом пропитки пористых цементных матриц: дисс. ... канд. техн. наук, 2013.
8. Козлов П.В., Слюнчев О.М. Цементирование отработанных радиоактивно загрязненных масел // Вопросы радиационной безопасности. – 2010. – № 2(58). – С. 38-47.
9. Vinokurov, S.E.; Kulikova, S.A.; Frolova, A.V.; Danilov, S.S.; Belova, K.Y.; Rodionova A.A.; Myasoedov B.F. New Methods and Materials in Nuclear Fuel Fabrication and Spent Nuclear Fuel and Radioactive Waste Management. In Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences; Kolotov, V.P., Bezaeva, N.S., Eds.; Springer, Cham: Switzerland, 2023; pp 579–594. https://doi.org/10.1007/978-3-031-09883-3_39.
10. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий фосфатная матрица для отверждения среднеактивных отходов, содержащих актиниды и нитрат аммония // Радиоактивные отходы. – 2018. – № 2(3). – С. 105-113.
11. Белова К.Ю., Куликова С.А., Тюпина Е.А. Гидротермальная устойчивость магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32, № 9(205). – С. 6-8.
12. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F. Hydrolytic and thermal stability of magnesium potassium phosphate compound for immobilization of high level waste // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2018. Т. 318. № 3. С. 2401-2405.
13. Kulikova S.A., Belova K.Y., Tyupina E.A. et al. Conditioning of spent electrolyte surrogate LiCl-KCl-CsCl using magnesium potassium phosphate compound // Energies. 2020. Vol. 13, № 8. P. 1–11.
14. 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.
15. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15) (утвержден приказом Ростехнадзора №242 от 27.06.2015 с изменениями от 13.09.2021 приказ Ростехнадзора №299).

УДК 544.726

Мирошин П.А., Ларенков А.А.

Хроматографическое разделение генераторной пары $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ для синтеза радиофармпрепаратов на основе скандия-44

Мирошин Павел Александрович, инженер лаборатории технологии и методов контроля радиофармпрепаратов отдела радиационных технологий медицинского назначения, e-mail: mpa98@yandex.ru;

Ларенков А.А., к.х.н., зав. лабораторией технологии и методов контроля радиофармпрепаратов отдела радиационных технологий медицинского назначения.

ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, 123098, Живописная ул., дом 46.

В работе рассмотрена технология разделения пары радионуклидов ^{44}Ti и ^{44}Sc (генератор $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$) с целью получения растворов скандия-44 и синтеза радиофармацевтических лекарственных препаратов на его основе. Изучены методы кондиционирования элюата генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ для получения растворов скандия-44 надлежащего качества. Предложена оригинальная методика кондиционирования элюата методом катионного обмена, позволяющая проводить синтез ^{44}Sc -радиофармпрепаратов с высоким уровнем радиохимической конверсии (>98%).

Ключевые слова: катионообменные смолы, радионуклид ^{44}Sc , генератор $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$, радиофармацевтические препараты, кондиционирование элюата.

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION ^{44}Sc FROM ^{44}Ti ($^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ GENERATOR) FOR SYNTHESIS OF ^{44}Sc -BASED RADIOFARMACEUTICALS

Miroshin P.A., Larenkov A.A.

State Research Center – Burnasyan Federal Medical Biophysical Center of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia

The article provides the technology of ^{44}Ti and ^{44}Sc separation using the $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ generator system to obtain scandium-44 solutions for radiopharmaceutical purposes. Methods of the $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ generator eluate post-processing such as decarboxylation and cation exchange have been studied. An original procedure based on cation exchange was proposed, which makes it possible to synthesize ^{44}Sc -radiopharmaceuticals with a high radiochemical conversion (>98%).

Key words: cation exchange resins, ^{44}Sc radionuclide, $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ generator, radiopharmaceuticals, post-processing of the eluate.

Введение

За последние десятилетия ядерная медицина стала неотъемлемой частью мировой клинической практики. Данная область медицины включает в себя применение меченных радиоактивными изотопами векторных молекул, что позволяет на ранней стадии выявить патофизиологические изменения в пораженных тканях у пациентов с различными заболеваниями, а также проводить своевременную эффективную радионуклидную терапию. На сегодняшний день основными радионуклидами (РН) металлов, применяемыми в диагностических целях, являются $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{68}Ga , ^{111}In , а в терапии – ^{177}Lu , ^{90}Y и ^{225}Ac . Изучение и разработка радиофармацевтических препаратов на основе диагностических и терапевтических радионуклидов одного и того же элемента является наиболее перспективным направлением в концепции тераностики. Введение в клиническую медицину таких радионуклидов позволит использовать химически идентичные радиофармацевтические препараты для визуализации и последующего лечения различных заболеваний в рамках концепции тераностики.

В этом отношении особый интерес представляют изотопы скандия: ^{43}Sc ($T_{1/2} = 3,9$ ч) и ^{44}Sc ($T_{1/2} = 3,96$ ч), которые можно использовать для диагностики методом позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ), в то время как ^{47}Sc ($T_{1/2} = 3,35$ сут.) является терапевтическим РН, и также его распределение

может быть установлено методом однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (ОФЭКТ). В настоящее время среди изотопов скандия ^{44}Sc является наиболее изученными РН с точки зрения производства, а также с точки зрения доклинических исследований радиофармпрепаратов, и уже применяется в первичных исследованиях на пациентах. ^{43}Sc по сравнению с ^{44}Sc является более сложным в производстве, а разработка методов получения ^{47}Sc продолжается, хотя его терапевтический потенциал уже был продемонстрирован в доклинических исследованиях.

Скандий-44 представляет собой β^+ излучатель ($E_{\beta^+} = 0,63$ МэВ), пригодный для ПЭТ-визуализации. Его более длительный период полураспада и меньшая энергия позитронного излучения (по сравнению, например, с ^{68}Ga ($T_{1/2} = 67,7$ мин, $E_{\beta^+} = 0,83$ МэВ)), делают этот радионуклид весьма привлекательным для исследования биологических процессов с длительной кинетикой и получения ПЭТ-изображений с более высоким пространственным разрешением. Существует два основных метода производства ^{44}Sc : с использованием циклотронов или генератора радионуклидов. Для получения ^{44}Sc можно использовать медицинский циклотрон, облучая протонами мишени по реакции $^{44}\text{Ca}(p,n)^{44}\text{Sc}$, с содержанием ^{44}Ca как с природной концентрацией, так и обогащенные им [1]. Чтобы избежать образования радионуклидных примесей, таких как

^{46}Sc , ^{48}Sc , более предпочтительным является применение обогатённых мишеней. После облучения кальциевой мишени проводят процедуру по очистке и концентрированию целевого изотопа. Для этого используют метод твердофазной экстракции в несколько стадий. Твердой фазой могут быть иониты, такие как Dowex 50, AG 50W, экстрагент UTEVA, хелатирующая смола Chelex 100. Циклотронный метод позволяет получать ^{44}Sc в больших количествах, но при этом в ходе реакции возможно образование ядерного изомера $^{44\text{m}}\text{Sc}$. Наличие этого долгоживущего метастабильного радионуклида может усложнить дозиметрию пациента. Получение ^{44}Sc без примесей изомера возможно при использовании радионуклидного генератора $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$. Хотя циклотронный метод и является предпочтительным путём наработки скандия-44, однако в отсутствие циклотронно-радиохимического комплекса, генератор $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$ становится удобной альтернативой.

Самое раннее упоминание генераторной системы $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$ в мировой литературе принадлежит Маргарет Грин [2], которая на основании данных по анионообменному разделению скандия, ванадия и титана предложила использовать смолу Dowex 1×8 d в качестве сорбента для ^{44}Tl и для элюирования ^{44}Sc использовать смесь 0,1 М щавелевой кислоты в 0,2 М HCl. Выход ^{44}Sc составил 60–70 %, а проскок титана-44 находился на уровне 0,02% и увеличивался до 0,1% после 40 элюций. Генератор, представленный Д.Филосовым и соавт. [3] имеет самое высокое содержание титана-44 на сегодняшний день (185 МБк). Выход ^{44}Sc составляет 97% в 20 мл элюата, представляющего собой смесь 0,005 М щавелевой кислоты и 0,07 М HCl. Однако требуется предварительное концентрирование активности для дальнейшего синтеза, а для стабильности сорбционной зоны титана-44 необходимо использовать реверсивное элюирование.

При выполнении экспериментов в данной работе ^{44}Sc был получен из генераторной системы разработанной А.А. Ларенковым и соавт. [4]. Выход ^{44}Sc в 1 мл элюата (раствор 0,1 М щавелевой кислоты в 0,2 М соляной кислоте) составляет 89 ± 7 %. Проскок ^{44}Tl не превышает $1,5 \times 10^{-5}$ % (при среднем значении $6,5 \times 10^{-5}$ %) В дальнейшем был создан прототип генератора с активностью 27 МБк (колонка $\varnothing 2,1$ мм × 150 мм), при этом был модифицирован способ сорбции ^{44}Tl . По итогу более 50 элюирований выход ^{44}Sc составляет 85 ± 5 %. Проскок ^{44}Tl ниже, чем у предыдущего прототипа и не превышает $1,7 \times 10^{-6}$ % (при среднем значении $6,3 \times 10^{-7}$ %).

Высокая концентрация щавелевой кислоты в элюате генератора препятствует инкорпорированию ^{44}Sc в структуру векторных молекул. Таким образом, целью данной работы является исследование методов кондиционирования элюата $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$ генератора, позволяющих получить растворы ^{44}Sc пригодные для синтеза радиофармпрепаратов.

Экспериментальная часть

В ходе работы было рассмотрено несколько методов дополнительного кондиционирования элюата генератора $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$.

Первоначально было решено удалять щавелевую кислоту декарбоксилированием с использованием пероксида водорода. Упаривание проводили в стеклянном v-образном флаконе, с добавлением 300 мкл 30% перекиси водорода (ХЧ). После проведения упаривания, ^{44}Sc был десорбирован с поверхности флакона 0,1 М раствором HCl (ХЧ). Эффективность десорбции в данном процессе в среднем составила 87 ± 5 % от первоначальной активности элюата с поправкой на распад. Полученные растворы ^{44}Sc были добавлены к 1 М AcONa с pH = 4,5 и использованы в синтезе РФП – [^{44}Sc]Sc-PSMA-617 (концентрация прекурсора – 20, 10 и 5 мкг/мл). Экспериментальные данные показали, что полученные декарбоксилированием растворы скандия-44 пригодны для синтеза РФП с высоким выходом ($\geq 95\%$) во всем исследованном диапазоне концентраций. Таким образом, метод упаривания с декарбоксилированием позволяет эффективно очищать раствор элюата $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$ генератора от примесей, но из-за своей продолжительности во времени и трудоемкости данный метод не удобен для применения в рутинной клинической практике. Поэтому было необходимо рассмотреть более быстрый и менее трудоёмкий метод.

В работе Николоса Мюлена [5] описан метод очистки растворов ^{44}Sc от примесей с использованием катионообменной смолы Dowex 50W-X2. Поэтому, исходя из литературных источников и опыта разработчика $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$, в качестве второго метода был рассмотрен метод выделения скандия-44 с использованием катионообменных смол. В данной работе использовался аналог Dowex – сильнокислотная катионообменная смола Chromafix HR-XC (MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG, Германия), состоящая из гидрофобного сферического сополимера полистирола и дивинилбензола с модификацией бензолсульфоновой кислоты. Сорбция скандия-44 на катионообменной смоле непосредственно из среды элюата генератора составила всего 35 ± 5 %. Для оценки адсорбционной способности данной смолы были определены коэффициенты распределения ^{44}Sc для различных составов смеси соляной и щавелевой кислот, а также различных вариантов разбавления элюата $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$ генератора. Результаты проведенных экспериментов показали, что раствор 0,02 М H₂C₂O₄/0,04 М HCl, получаемый путем разбавления элюата генератора водой в 5 раз, является оптимальным для сорбции ^{44}Sc на катионообменнике. Результаты экспериментов в динамических условиях (хроматографическая колонка РЕЕК с навеской смолы 53–55 мг) показали, что сорбция ^{44}Sc в данных условиях составляет > 99%. Десорбция ^{44}Sc была проведена буферными растворами натриевых солей различных карбоновых кислот: сукцинат натрия (SuccNa₂), лактат натрия (LactNa), пируват натрия (PyrNa), малат натрия (MalNa), α-гидрокси-бутират натрия (α-H-ButirNa),

пропионат натрия (PropNa) и ацетат натрия (AcONa). А также в качестве буферного агента была рассмотрена алифатическая аминокислота – аланин. Данные вещества были выбраны исходя из их фармацевтической пригодности, а α -гидроксибутират натрия – в качестве вещества сравнения (на основании данных работы [6]). Результаты экспериментов по десорбции ^{44}Sc буферными растворами выбранных веществ с концентрациями 1 М показали, что аланин не способен десорбировать ^{44}Sc , а пропионат показал слишком низкий выход десорбции ($27,6 \pm 1,9\%$). Данные вещества были исключены из исследования. Дальнейшие эксперименты проводили с растворами в интервале концентраций от 0,2 М до 1 М и фиксированном значении pH (4,5). Экспериментальные данные показали, что выход десорбции ^{44}Sc падает в ряду $\text{LactNa} > \text{MalNa} > \alpha\text{-H-ButirNa} > \text{AcONa} > \text{SuccNa}_2 > \text{PyrNa}$ и составляет $89,6 \pm 2,2 > 88,7 \pm 1,9 > 83,7 \pm 3,9 > 71,6 \pm 1,1 > 55,0 \pm 2,8 > 24,4 \pm 1,0 \%$ соответственно для концентрации буферных растворов 1 М. Снижение же концентрации карбоновой кислоты в элюенте в каждом случае приводит к снижению десорбции ^{44}Sc . В частности, для раствора лактата натрия выход ^{44}Sc падает с 89,6% при 1 М до 77,8% при 0,1 М.

После оценки десорбционной способности растворов были проведены эксперименты по синтезу РФП в том же интервале концентраций карбоновых кислот, и при том же значении pH. Во всех растворах синтезировали радиофармпрепарат [^{44}Sc]Sc-DOTATATE, с концентрацией прекурсора 20 мкг/мл. В результате проведенных экспериментов выход реакции мечения падает в ряду $\text{AcONa} > \text{PyrNa} > \text{SuccNa}_2 > \alpha\text{-H-ButirNa} > \text{LactNa} > \text{MalNa}$ и составляет $99,2 \pm 0,5 > 97,5 \pm 1,4 > 95,4 \pm 1,7 > 72,7 \pm 1,5 > 39,2 \pm 3,1 > 12,8 \pm 1,2$ соответственно для концентрации буферных растворов 1 М. снижение концентрации карбоновой кислоты в реакционной смеси приводит к росту радиохимической конверсии. В частности, для раствора лактата натрия наблюдается рост с 39,2 % при 1 М до 72,7 % при 0,2 М. По совокупности величин выхода активности при десорбции и выхода реакции синтеза раствор 1 М ацетата натрия был выбран как оптимальный для выделения ^{44}Sc с использованием смолы Chromafix HR-XC.

Также были проведены эксперименты по влиянию pH раствора на выход десорбции. В результате полученных данных было показано, что при pH = 4 выход составляет $78 \pm 3\%$, а при pH = 5 выход равен $86 \pm 2\%$. Таким образом, поддерживая pH ~ 4,5 удается достичь высокого выхода десорбции ^{44}Sc .

Заключение

В результате исследования сорбционных и десорбционных свойств катионообменной смолы Chromafix HR-XC было показано, что данная катионообменная смола позволяет получить растворы ^{44}Sc пригодные для синтеза РФП при использовании

ацетатного буферного раствора с концентрацией 1 М при pH 4,5. Процесс очистки скандия-44 из элюата генератора $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$ с использованием данной сильноокислотной катионообменной смолы представлен на рисунке 1.

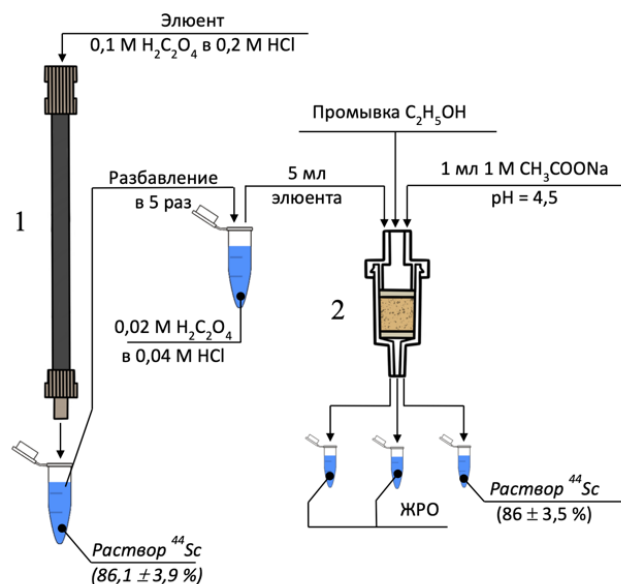


Рис 1. Схема процесса очистки элюата генератора. 1 – $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$ генератор, 2 – картридж с катионообменной смолой Chromafix HR-XC.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФМБА России (НИОКТР №122031100121–4)

Список литературы

1. Krajewski S. et al. Cyclotron production of ^{44}Sc for clinical application //Radiochimica Acta. – 2013. – Т. 101. – №. 5. – С. 333–338.
2. Greene, M. W., Hillman, M. Ascandium generator // International Journal Applied Radiation and Isotopes - 1967. - Т. 18., С. 540–541.
3. Filosofov D. V., Loktionova N. S., Rösch F. A $^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$ radionuclide generator for potential application of ^{44}Sc -based PET-radiopharmaceuticals //rca-Radiochimica Acta. – 2010. – Т. 98. – №. 3. – С. 149–156.
4. Larenkov A. A., Makichyan A. G., Iatsenko V. N. Separation of ^{44}Sc from ^{44}Tl in the Context of A Generator System for Radiopharmaceutical Purposes with the Example of [^{44}Sc] Sc-PSMA-617 and [^{44}Sc] Sc-PSMA-I&T Synthesis //Molecules. – 2021. – Т. 26. – №. 21. – С. 6371.
5. Van der Meulen N. P. et al. Cyclotron production of ^{44}Sc : from bench to bedside //Nuclear medicine and biology. – 2015. – Т. 42. – №. 9. – С. 745–751.
6. NCD Risk Factor Collaboration et al. Trends in adult body-mass index in 200 countries from 1975 to 2014: a pooled analysis of 1698 population-based measurement studies with 19· 2 million participants //The lancet. – 2016. – Т. 387. – №. 10026. – С. 1377–1396.

УДК 66.023.2

Мушина Е.А., Становова М.И., Мосеева В.С., Букин А.Н.

Разработка нового типа комбинированного насадочно-каталитического элемента

Мушина Екатерина Алексеевна - студентка 5 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
Становова Мария Ильинична - студентка 4 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
Мосеева Валерия Сергеевна – к.т.н., м.н.с. кафедры технологии изотопов и водородной энергетики
blacklee@mail.ru;

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.

Разработан новый тип комбинированного насадочно-каталитического элемента из нержавеющей проволоки и гидрофобной кремнеземной нити. Нанесение платины производилось методом полной пропитки с последующим восстановлением в потоке водорода. Измерена величина задержки по жидкой фазе в зависимости от способа запуска и орошения насадочного элемента.

Ключевые слова: комбинированный насадочно-каталитический элемента, гидрофобный катализатор, платина, насадка

DEVELOPMENT OF A NEW TYPE OF COMBINED PACKING-CATALYTIC ELEMENT

Mukhina E.A., Stanovova M.I., Moseeva V.S., Bukin A.N.

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

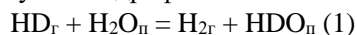
A new type of combined packing-catalytic element has been developed, consisting of stainless steel wire and hydrophobic silica thread. Platinum deposition was performed by the method of complete impregnation followed by reduction in a hydrogen stream. The liquid phase delay was measured depending on the method of initiation and wetting of the packing element.

Key words: combined packing-catalytic element, hydrophobic catalyst, platinum, packing

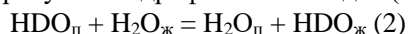
Введение

Химический изотопный обмен (ХИО) в системе H_2-H_2O является одной из перспективных технологий разделения изотопных смесей водорода [1, 2], которая может быть использована, как для депротизации тяжелой воды, так и для детритизации тяжеловодных или легководных отходов. Процесс протекает в разделительных колоннах, заполненных послойно или смешанно гидрофобным катализатором и гидрофильной насадкой. Необходимость подобной загрузки вызвана особенностью протекания реакции химического изотопного обмена, состоящей из двух стадий [3]:

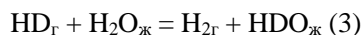
1. Реакция каталитического изотопного обмена между водородом и парами воды, для протекания которой требуется гидрофобный катализатор (1).



2. Реакция фазового изотопного обмена между парообразной и жидкой водой, для протекания которой требуется гидрофильная насадка (2).



Эти две стадии можно описать суммарной реакцией химического изотопного обмена (3):



Современные методы загрузки колонны, независимо от типа используемого катализатора, имеют недостаточно высокую пропускную способность [4]. Одним из возможных решений данной проблемы является внедрение катализатора в структуру полотна проволоки. Такое внедрение

катализатора может повысить эффективность процесса и улучшить пропускную способность системы загрузки колонны.

Целью данной работы является разработка нового типа контактного элемента на основе сетки с комбинированным переплетением гидрофобизированной нити в качестве носителя активного металла (Pt) и гидрофильной нержавеющей проволоки.

Объектом исследования является кремнеземная огнестойкая нить марки K11C6 170S 250 БАФ с фторопластовым покрытием и проволока из нержавеющей стали диаметром 0,25 мм.

Методическая часть

Первым этапом разработки контактного устройства стало изготовление сетки с заданным рисунком плетения. Для создания сетки с шагом 5 мм и типом плетения 2x2 (две гидрофобные нити чередуются с двумя стальными проволоками) использовался настольный ткацкий станок. Далее общее полотно сетки было разделено на элементы для последующего гофрирования и сборки в насадочно-каталитический блок. Размеры гофры были подобраны по формуле (4) таким образом, чтобы эквивалентный диаметр составлял 3-5 мм, что является средним значением между нерегулярной спирально-призматической насадкой и регулярной насадкой фирмы Sulzer CY типа [5]. Общий вид гофры изображен на рисунке 1.

$$d_3 = bh \frac{1}{b + 2s} + \frac{1}{2s} \quad (4)$$

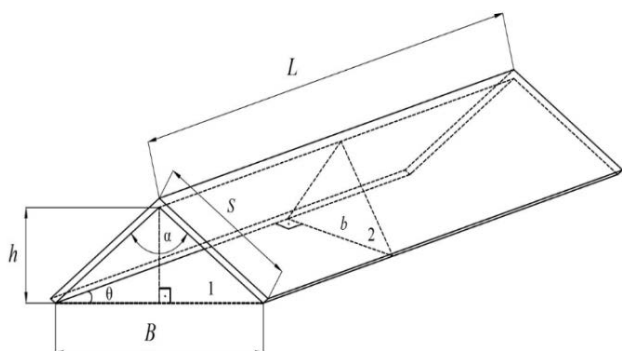


Рисунок 1 – Конструкция гофры.

Следующим этапом было травление. Блок помещался в 16 мл царской водки, состоящей из 4 мл азотной кислоты и 12 мл соляной кислоты. Процесс травления продолжался полтора часа, обеспечивая достаточное взаимодействие блока с реагентами.

После травления была синтезирована каталитическая часть блока. Сетку погружали в раствор гексохлорплатиновой кислоты, выдерживали не менее 24 часов, а затем восстанавливали платину в потоке водорода при температуре не менее 120 °С. Завершающим этапом работы стала сборка подготовленных сеток в насадочно-каталитический блок, внешний вид которого представлен на рисунке 2. Габариты контактного элемента составили: диаметр блока – 55 мм, высота блока – 150 мм, эквивалентный диаметр – 5 мм.



Рисунок 2 Комбинированный насадочно-каталитический блок.

Экспериментальная часть

В ходе эксперимента были измерены статистическая и динамическая задержки (рисунок 3). Под статической задержкой понимается то количество жидкости, которое удерживается на блоке после его затопления и последующего полного дренажа жидкости. Динамическая задержка – это то количество жидкости, которое движется по насадке и

стекает с нее после прекращения подачи потока питания. Измерение динамической задержки проводили по следующей методике:

1. *С предварительным пуском жидкости.* Насадочный блок полностью затопливался и выдерживался в таком состоянии не менее 15 минут, далее пускали поток орошения, а затем производили дренаж жидкости. После установления гидродинамического равновесия производили отключения потока орошения и определяли массу стекающей воды.

2. *Без предварительного пуска жидкости.* Насадочный блок полностью затопливался и выдерживался в таком состоянии не менее 15 минут, далее производили дренаж жидкости и затем пускали поток питания. После установления гидродинамического равновесия производили отключения потока орошения и определяли массу стекающей воды.

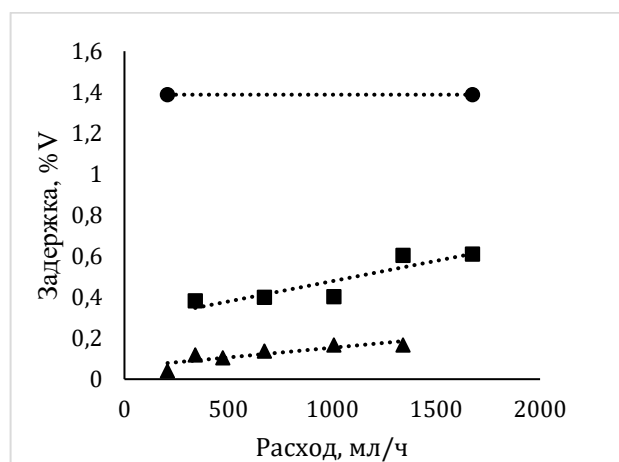


Рисунок 3 Сравнение статической и динамической задержек при одноточечном орошении элемента.

● - статическая задержка; ■ - динамическая задержка с пуском; ▲ - динамическая задержка без пуска.

Из представленных на рисунке 4 данных видно, что изменение способа запуска потока позволяет увеличить количество удерживаемой жидкости, а, следовательно, долю смоченной поверхности. Далее было определено влияния количества точек орошения на величину динамической задержки (рисунок 4).

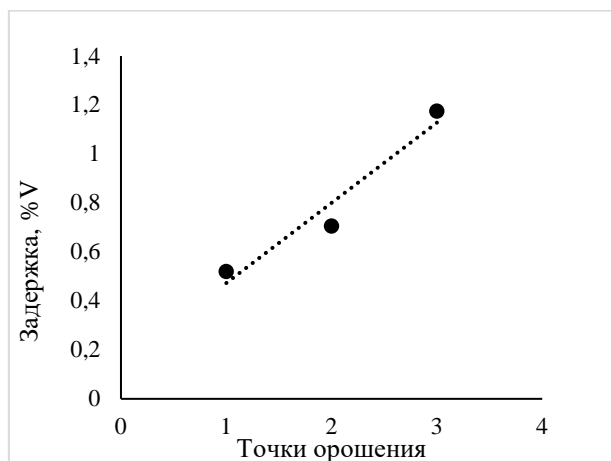


Рисунок 4 Изменение динамической задержки при разном способе орошения (поток орошения 1340 мл/ч).

Как показано на рисунке 4, переход с одноточечного орошения на трехточечное позволил увеличить динамическую задержку в блоке примерно в 3 раза.

Заключение

В рамках настоящего исследования был разработан и изготовлен контактный элемент нового типа с комбинированным плетением гидрофобной нити и гидрофильной проволоки. Отработана

методика гофрирования сетки и нанесения активного компонента. Результаты предварительных исследований показали существенное влияние способа подачи потока питания на эффективность распределения жидкости и количество задержки. Дальнейшим направлением исследований станет измерение массообменных характеристик.

Список литературы

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике: Учебное пособие для вузов. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
2. Bornea A., Zamfirache M., Bidica N. Proposal for Combined Electrolysis and Catalytic Exchange System (CECE) development within the Pilot Plant // Fusion Engineering and Design. 2018. V. 136. P. 645-649.
3. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика: научное издание. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. 504 с.
4. Мосеева В.С. Повышение эффективности противоточного процесса изотопного обмена водорода с водой: дис. канд. техн. наук: М., 2022. 159 с.
5. А. Н. Букин, В. В. Уборский. Массопередача и гидродинамика в колоннах с высокоэффективными контактными элементами: учеб. Пособие / – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2020. 104 с.

УДК 621.039.322

Орехов А.В., Попов А.С., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Исследование массообменных характеристики изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа с использованием мембраны Nafion-212

Орехов Андрей Владимирович, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);

Попов Артём Сергеевич, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);

Вораксо Иван Андреевич, аспирант 3 курса 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.

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

В настоящей статье приведены результаты исследований массообменных характеристик процесса изотопного обмена воды с водородом в контактном устройстве мембранного типа с плоской мембраной Nafion-212 (толщина 50,8 мкм) производства фирмы «DuPont», («E.I. du Pont de Nemours and Company», США).
 Ключевые слова: химический изотопный обмен (ХИО), мембрана Nafion, контактное устройство мембранного типа, система вода-водород, массообменные характеристики.

RESEARCH OF MASS TRANSFER CHARACTERISTICS OF HYDROGEN ISOTOPE EXCHANGE WITH WATER IN MEMBRANE-TYPE CONTACT DEVICES USING A NAFION-212 MEMBRANE

Orekhov A.V., Popov A.S., Vorakso I.A., Chebotov A.Yu., Rastunova I.L.

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

This article presents the results of studies of the mass transfer characteristics of the process of isotope exchange of water with hydrogen in a membrane-type contact device with a flat membrane Nafion-212 (thickness 50,8 μm) manufactured by "DuPont" ("E.I. du Pont de Nemours and Company", USA).

Keywords: chemical isotope exchange (ChIE), Nafion membrane, membrane-type contact device, water-hydrogen system, mass transfer characteristics.

Введение

Разделение изотопов водорода методом химического изотопного обмена (ХИО) в системе вода – водород применяется для очистки от радиоактивного трития [Т] (^3H) технологических водных потоков на различных объектах ядерной отрасли, а также для концентрирования дейтерия [D] (^2H) с целью получения тяжелой воды [1,2].

Для достижения поставленных целей в РХТУ им. Д.И. Менделеева было разработано альтернативное контактное устройство мембранного типа (КУМТ) для химического изотопного обмена между молекулярным водородом и водой [3]. Принципиальная схема КУМТ приведена на рисунке 1. Основными преимуществами КУМТ являются возможность использования негидрофобного катализатора и его компактные размеры по сравнению с классическими противоточными колоннами для ХИО.

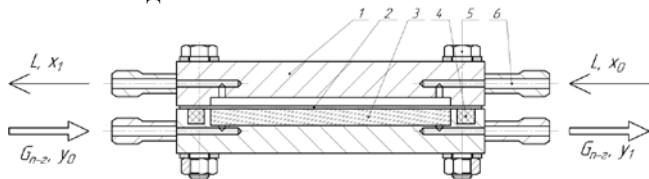
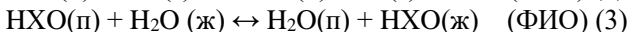
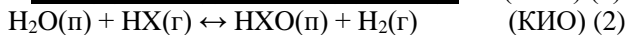


Рисунок 2. Принципиальная схема устройства КУМТ. 1 – корпус, 2 – мембрана, 3 – катализатор, 4 – уплотнительная прокладка, 5 – болтовое

соединение, 6 – штуцер. G_{n-2} – парогазовый поток, L – жидкостной поток, x_0, x_1 – концентрация изотопа в жидкости на входе и выходе КУМТ

соответственно, y_0, y_1 – концентрация изотопа в газе на входе и выходе КУМТ соответственно.

Устройство КУМТ основано на разделении потоков жидкости и газа в ячейке с помощью мембраны, которая служит поверхностью контакта фаз. В газовое пространство, заполненное катализатором, поступает парогазовая смесь, которая в дальнейшем вступает в реакцию каталитического изотопного обмена (КИО) (2). Процесс фазового изотопного обмена (ФИО) между жидкой водой и её парами проходит на поверхности мембраны (3).



где X – тяжелый изотоп водорода – дейтерий (D) или тритий (T).

В присутствии активного катализатора эффективность ХИО в КУМТ определяется свойствами мембраны [4]. В связи с этим целью данной работы было сравнение массообменных характеристик в контактном устройстве с использованием оригинальной мембраны фирмы DuPont Nafion 212 и её отечественного аналога МФ-4СК.

Экспериментальная часть

Эксперименты по исследованию массообменных характеристик КУМТ с использованием мембраны Nafion-212, осуществлялись на установке, схема которой приведена на рисунке 2. В установке реализован режим независимых потоков. Заданное значение мольного отношения потоков в экспериментах составило $\lambda=1$. Характеристики исследуемого мембранного модуля приведены в таблице 1.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В ходе экспериментов были получены массообменные характеристики изотопного обмена водорода с водой в КУМТ с мембраной Nafion-212 при различных значения температуры в диапазоне 323–353 К и различных значениях потока водорода. Результаты отображены в таблице 2.

На основе представленных данных можно сделать вывод о том, что рост значений температуры проведения эксперимента на каждые 10 градусов приводит к повышению эффективности массообмена в системе вода-водород: наблюдается увеличение числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР) и числа единиц переноса (ЧЕП) на 15–20 %, а коэффициента массопередачи (K_{0y}) на 30–40 %. В то время как рост значений потока водорода в 2 раза приводит к росту коэффициента массопередачи примерно в 2 раза с одновременным снижением числа теоретических ступеней разделения на 10–20 %.

Также было проведено сравнение полученных данных по массообменным характеристикам процесса ХИО в КУМТ с мембраной Nafion-212 в H^+ -форме с характеристиками процесса в КУМТ с мембраной МФ-4СК в H^+ -форме отечественного производства ОАО «Пластполимер» (таблица 3) [4].

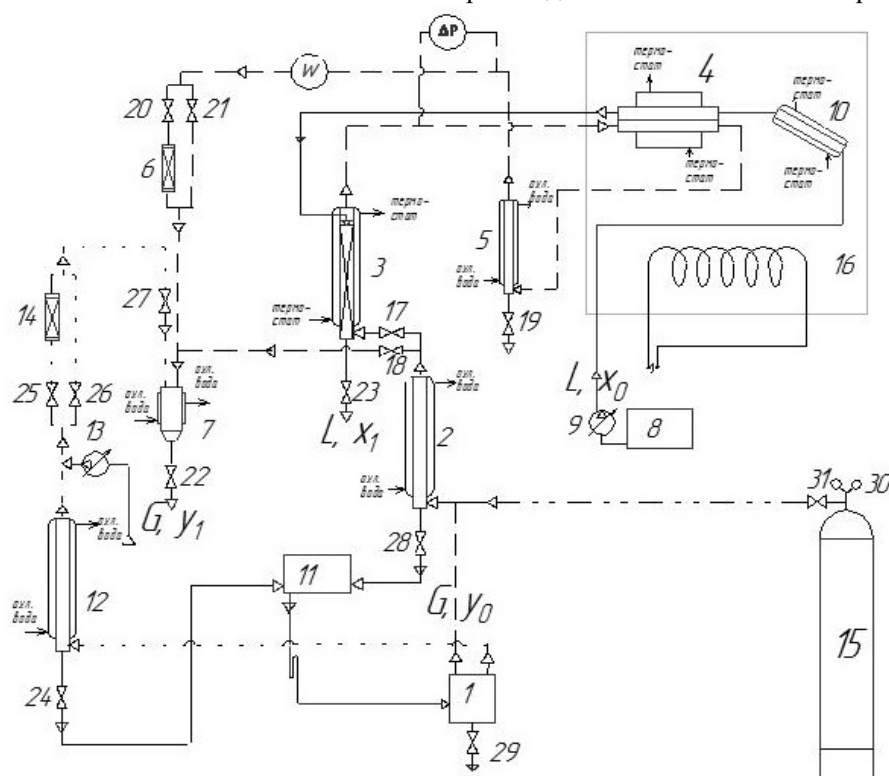


Рисунок 2. Схема экспериментальной установки для определения массообменных характеристик КУМТ: 1 – электролизный блок; 2, 5, 12 – холодильник-сепаратор; 3 – насытительная колонна; 4 – контактное устройство мембранного типа; 6, 14 – ловушки с силикагелем; 7 – пламенная горелка; 8, 11 – емкости; 9 – мембранный насос; 10 – теплообменник; 13 – воздушный насос; 15 – баллон с азотом; 16 – воздушный термостат; 17-29 – краны; 30 – редуктор; 31 – вентиль; w – гигрометр; ΔP – дифференциальный манометр; T – терморпара.

Таблица 1. Характеристики исследуемого модуля КУМТ

Характеристика мембранного модуля	Значение	
Мембрана	Nafion-212	МФ4-СК
Производитель	«DuPont» («E.I. du Pont de Nemours and Company»)	ОАО «Пластполимер»
Толщина мембраны, s, мкм	50,8	250
Проницаемость (298–343 К), $w \cdot 10^2$, моль/м ² с	17,33–38,4 [6]	2,7–9,1 [5]
Суммарная площадь мембраны S, см ²	44,5	44,5
Объем жидкостного пространства $V_{ж}$, см ³	12,5	12,5
Объем парогазового пространства $V_{пг}$, см ³	12,5	12,5
Объем катализатора $V_{кат}$, см ³	10	10
Свободный объем $V_{св}$, см ³	2,5	2,5

Таблица 2. Результаты серии экспериментов по определению массообменных характеристик

Т, К	G _{H2} , нл/ч	L _{H2O} , мл/ч	Вода		Водород		ЧТСР	ЧЕП	K _{oy} *10 ³ , м/с
			x ₀ , ат. % [D]	x _к , ат. % [D]	y ₀ , ат. % [D]	y _к , ат. % [D]			
323	40	35,3	0,015	0,770	1,738	0,827	0,44	0,81	2,70±0,16
	60	47,1		0,753	1,594	0,875	0,39	0,65	3,27±0,16
	80	59,5		0,659	1,628	0,886	0,36	0,66	4,38±0,26
333	40	31,8	0,015	1,288	2,418	0,724	0,60	1,12	4,24±0,36
	60	48,5		1,127	2,403	1,022	0,51	0,94	5,31±0,32
	80	60,1		1,063	3,362	1,031	0,47	1,06	8,51±0,29
343	40	30,7	0,015	0,809	1,631	0,607	0,60	1,10	4,99±0,25
	60	46,2		0,885	1,75	0,690	0,58	1,04	7,05±0,49
	80	58,0		0,874	2,131	0,850	0,52	1,00	9,08±0,54
353	40	32,14	0,015	0,609	1,528	0,368	0,75	1,57	9,60±0,61
	60	45,8		0,725	1,681	0,531	0,65	1,27	11,67±0,70
	80	66,0		0,630	1,742	0,535	0,61	1,28	15,70±0,47

Таблица 3. Сравнение массообменных характеристик процесса изотопного обмена в КУМТ с мембраной МФ-4СК в H⁺-форме и Nafion-212 в H⁺-форме; изотопная система H-D

T=333 К, P=0,1 МПа, λ _{зад} =1						
G _{H2} , нл/ч	МФ-4СК [4]			Nafion-212		
	ЧТСР	ЧЕП	K _{oy} *10 ³ , м/с	ЧТСР	ЧЕП	K _{oy} *10 ³ , м/с
40	0,45	0,75	3,08±0,11	0,60	1,12	4,24±0,36
80	0,31	0,52	4,27±0,12	0,47	1,06	8,51±0,29
T=343 К, P=0,1 МПа, λ _{зад} =1						
G _{H2} , нл/ч	МФ-4СК [4]			Nafion-212		
	ЧТСР	ЧЕП	K _{oy} *10 ³ , м/с	ЧТСР	ЧЕП	K _{oy} *10 ³ , м/с
40	0,5	0,81	4,20±0,09	0,60	1,10	4,99±0,25
80	0,34	0,56	5,81±0,27	0,52	1,00	9,08±0,54

Из приведенных результатов можно сделать вывод о том, что процесс изотопного обмена в КУМТ с мембраной МФ-4СК уступает мембране зарубежного производства по значениям массообменных характеристик. Наблюдаемое явление объясняется более низкой проницаемостью мембраны производства ОАО «Пластполимер» вследствие ее большей толщины [7].

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

Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 208 с.
2. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
3. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2375107

Рос. Федерации. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.

4. Растунова И.Л. Детритизация и иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов: дис. ... док. техн. наук. М., 2019. 308 с.

5. Прокунин С.В. Детритизация воды методом химического изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа: дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 125 с.

6. Новрузова Д.Д., Мельникова А.В., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Исследование проницаемости мембран типа «Nafion» в зависимости от толщины и состояния // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV. №9 (244). С.124-126.

7. А.Ю. Чеботов, И.А. Вораксо, И.Л. Растунова, М.Б. Розенкевич Изучение свойств мембран для изотопного обмена между водородом и водой в мембранных контактных устройствах // Сборник тезисов докладов XVIII международной научной конференции «Физико-химические процессы в атомных системах» 6-7 декабря 2022. С.55.

УДК 621.039.7

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

Зависимость коэффициентов адсорбции инертных газов для некоторых активированных углей от температуры

Покальчук Вероника Сергеевна – аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: polalchuk.v.s@muctr.ru ;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: magomedbekov.e.p@muctr.ru

Меркушкин Алексей Олегович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: polaz@mail.ru;

Обручиков Александр Валерьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: alexobruich@mail.ru;

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

В работе рассчитаны константы Генри при адсорбции инертных газов (аргон, криптон, ксенон) на активированных углях АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40 в температурном интервале от -20 до 80°C. Определена температурная зависимость констант Генри и показана ее линейность в полулогарифмических координатах. Наибольшие значения коэффициентов очистки воздушного потока от инертных радиоактивных газов и максимальное время их удержания в адсорбере могут обеспечивать кокосовые угли марок ВСК-5 и NWC 12x40.

Ключевые слова: радиоактивные инертные газы, сорбция, адсорбенты, эффективность улавливания, коэффициент адсорбции.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF NOBLE GASES ADSORPTION COEFFICIENTS FOR CERTAIN ACTIVATED CHARCOALS

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

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

Henry's constants are calculated for the adsorption of inert gases (argon, krypton, xenon) on activated carbons AG-3, VSK-5, SKT-3, NWC 12x40 in the temperature range from -20 to 80°C. The temperature dependence of Henry's constants is determined and its linearity is shown in semilogarithmic coordinates. The highest values of the air flow purification coefficients from radioactive noble gases and the maximum time of their retention in the adsorber can be provided by the VSK-5 and NWC 12x40 coconut coals.

Keywords: radioactive noble gases, sorption, adsorbents, trapping efficiency, adsorption coefficient.

Введение

При нормальной эксплуатации атомных станций (АЭС) 99% дозы облучения населения от выбросов инертных радиоактивных газов (ИРГ) формируются следующими изотопами: ^{41}Ar , ^{85}mKr , ^{87}Kr , ^{88}Kr , ^{133}Xe , ^{133m}Xe , ^{135}Xe [1]. Остальные изотопы ИРГ обеспечивают около 0.5% радиационного воздействия. Таким образом, необходимость снижения активности инертных радиоактивных газов в воздушных потоках АЭС перед их сбросом в атмосферу является очевидной задачей.

Удаление ИРГ, аэрозолей и изотопов иода из радиоактивных технологических газовых сдувок на АЭС обеспечивает система спецгазоочистки (СГО), в которой главным элементом являются фильтры-адсорберы, снаряженные активированным углем. В адсорберах за счет сорбции и выдержки происходит высокоэффективная очистка газа от изотопов радиоактивных инертных газов (ксенон, криптон) и радиоактивных изотопов иода [2].

Снижение активности изотопов инертных газов и достижение допустимого его уровня к выходу из колонны происходит за счет достаточно медленного движения фронта радионуклидов по высоте колонны

фильтра и одновременного их естественного радиоактивного распада.

Ключевой характеристикой, определяющей способность активированного угля удерживать адсорбат, является константа Генри (или коэффициент адсорбции). Именно от нее зависит скорость движения по радиохроматографической колонне фронта адсорбированного ИРГ.

Целью настоящей работы был расчет констант Генри на основании полученных изотерм адсорбции инертных газов (аргона, криптона и ксенона) природного изотопного состава на активированных углях различных марок в интервале температур от -20 до +80°C, определение параметров температурной зависимости констант Генри, а также оценка эффективности удаления ИРГ из газового потока рассматриваемыми сорбентами.

Методика работы

В качестве адсорбентов использовали активированные угли коммерчески доступных марок – ВСК-5, СКТ-3, АГ-3 (АО «ЭНПО Неорганика») и NWC 12x40 (NWC Carbon). Параметры пористой структуры этих активированных углей были определены методом гидростатического взвешивания

в этаноле, а также по изотермам низкотемпературной (77.35 К) адсорбции и десорбции азота на приборе Quadrasorb Kr/SI (Quantachrome Instruments). Результаты этого исследования подробно представлены в работе [3]. Для получения изотерм адсорбции инертных газов были использованы аргон, криптон и ксенон особой чистоты (99.9995%) производства AKELA-N LTD.

Адсорбцию инертных газов на каждом адсорбенте проводили в статических условиях на приборе Quadrasorb Kr/SI в диапазоне температур от -20 до +80°C при давлении адсорбтива от 0.76 до 700 мм рт. ст. Термостатирование ячеек с адсорбентом на протяжении всего эксперимента осуществлялось с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ при помощи сосуда с жидким хладагентом Polysorb HC-50, подключенного к термостату PolyScience AD07R-40-A12E.

Известно, что изотермы адсорбции криптона и ксенона на углеродных адсорбентах имеют форму, близкую к изотерме Ленгмюра [4]. Тем не менее, можно считать, что их адсорбция в области малых давлений подчиняется закону Генри, поскольку парциальные давления этих инертных газов в воздушной смеси, направляемой в систему СГО, невелики. Для более точного определения констант Генри экспериментальные данные были обработаны с использованием уравнения Ленгмюра (1), достаточно

хорошо описывающего начальный участок изотерм адсорбции и переходящего в уравнение Генри при малых давлениях адсорбтива:

$$A = \frac{A_0BP}{1 + BP}, \quad (1)$$

$$K_H = A_0B, \quad (2)$$

где A – величина адсорбции; P – давление адсорбтива; B – коэффициент, связанный с константой равновесия адсорбции; A_0 – величина адсорбции при полном заполнении монослоя; K_H – константа Генри.

Параметры уравнения (1) находили численно, методом наименьших квадратов. Предварительно, с использованием уравнения состояния идеального газа, концентрацию адсорбтива в объемной и твердой фазах приводили к одним и тем же единицам ($\text{мг}/\text{см}^3$). Рассчитанные таким образом константы Генри являются безразмерными и имеют физический смысл концентрационных констант равновесия адсорбции в области малых давлений.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Вычисленные по уравнениям (1, 2) значения констант Генри при разных температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы Генри при адсорбции аргона, криптона и ксенона

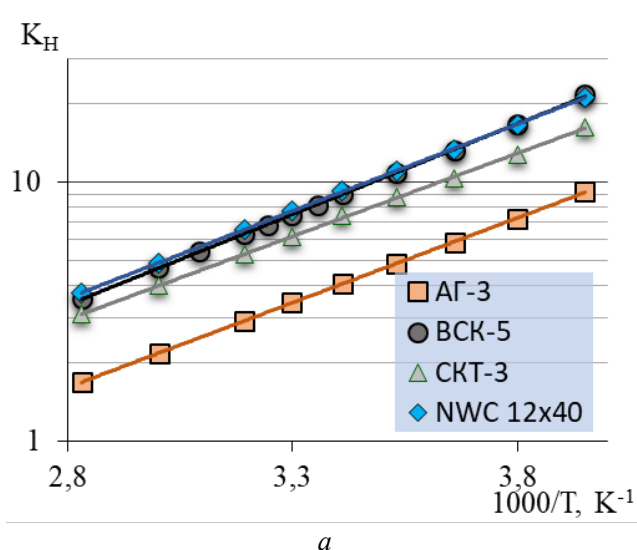
t, °C	АГ-3			ВСК-5			СКТ-3			NWC 12x40		
	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
-20	9.18	80.6	2002	21.7	206	5279	16.3	140	3489	21.3	201	5003
-10	7.25	58.1	1264	16.7	145	3405	12.8	99.8	2269	16.6	145	3346
0	5.82	42.2	827	13.3	105	2266	10.3	73.0	1437	13.3	105	2183
10	4.86	32.3	568	10.8	76.9	1440	8.71	55.8	1033	11.1	77.7	1539
20	4.08	25.2	396	8.97	61.8	1002	7.42	43.5	740	9.29	67.3	1125
30	3.44	19.5	293	7.47	46.8	689	6.14	33.3	548	7.76	52.3	796
40	2.93	15.0	205	6.29	36.4	504	5.28	26.9	383	6.58	40.0	600
60	2.18	9.84	119	4.71	22.9	266	3.98	17.5	234	4.89	25.7	326
80	1.69	6.71	65.4	3.55	16.0	151	3.08	12.0	119	3.72	17.3	179

При допущении о независимости энтальпии и энтропии адсорбции от температуры в некотором ее интервале, справедливо следующее выражение [3]:

$$\ln(K_H) = a + b \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где a и b – коэффициенты уравнения линейной регрессии.

Обработка данных из табл. 1 в соответствии с уравнением (3) показала, что в изученном температурном интервале логарифм констант Генри линейно зависит от обратной температуры (рис. 1).



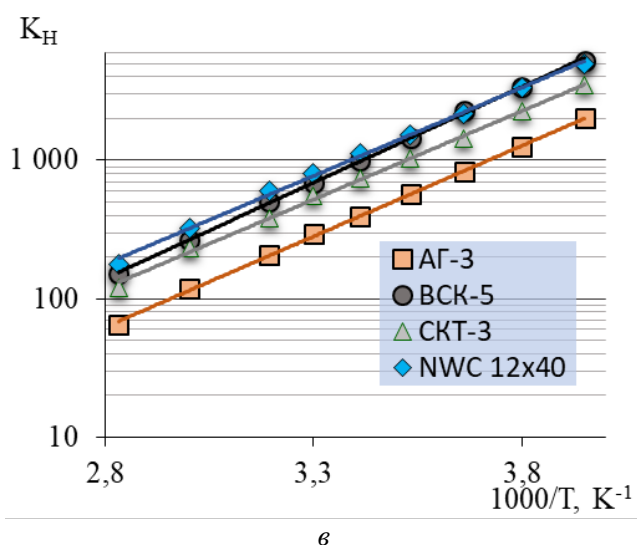
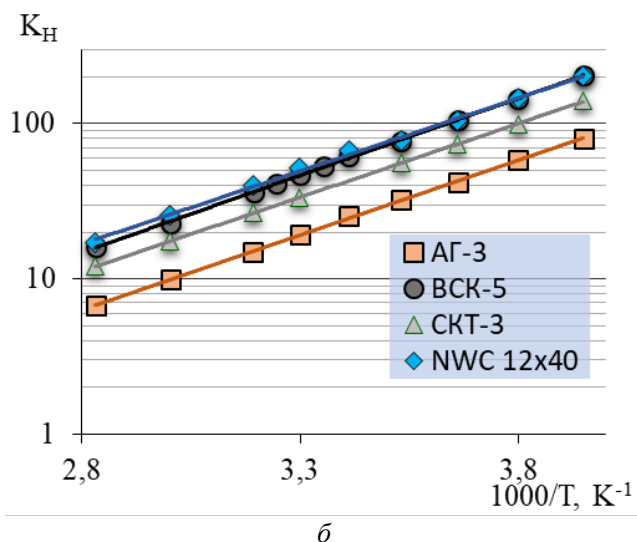


Рис. 1. Температурная зависимость констант Генри при адсорбции Ar (а), Kr (б) и Xe (в) на активированных углях АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40

Рассчитанные значения коэффициентов уравнения (3) при адсорбции инертных газов на исследованных активированного углях приведены в табл. 2. Там же даны квадраты коэффициентов линейной корреляции (r^2).

Температура газовых потоков в системах СГО АЭС может опускаться до -60°C [5], поэтому линейная аппроксимация зависимости $\ln(K_H) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет важное практическое значение, позволяя рассчитывать адсорбционные процессы в области параметров вне рамок экспериментальных исследований. Полученные экспериментальные данные по адсорбции инертных газов на различных активированных углях могут быть использованы для расчета стационарного режима работы фильтра-адсорбера.

Основной функцией радиохроматографической колонны в системе СГО является удержание поступающих в нее ИРГ на время, необходимое для их распада до допустимых уровней активности. Поэтому главной характеристикой адсорбера,

определяющей необходимое количество адсорбента, будут скорость движения фронта адсорбции по колонне и время защитного действия. Обе величины связаны с коэффициентом адсорбции через уравнение Н.А. Шилова [6]

$$\tau = \frac{K_A}{w} V_b - \tau_0, \quad (4)$$

где τ – время защитного действия; V_b – насыпной объем адсорбента; w – объемный расход газового потока на входе в колонну; τ_0 – потеря времени защитного действия, K_A – коэффициент адсорбции ($\text{м}^3/\text{м}^3$), приведенный к насыпному объему, связанный с константой Генри соотношением:

$$K_A = K_H \frac{\rho_b}{\rho_a} = K_H(1 - \varepsilon), \quad (5)$$

где ε – доля свободного объема в слое адсорбента; ρ_b – насыпная плотность адсорбента, $\text{г}/\text{см}^3$; ρ_a – кажущаяся плотность частиц сорбента, $\text{г}/\text{см}^3$.

Таблица 2 Параметры уравнения (3) при адсорбции Ar, Kr, Xe на различных марках активированных углей

Марка угля	Параметр	Ar	Kr	Xe
АГ-3	a	-3.735	-4.374	-4.312
	b	$1.505 \cdot 10^3$	$2.221 \cdot 10^3$	$3.017 \cdot 10^3$
	r^2	0.9998	0.9997	0.9994
ВСК-5	a	-3.281	-3.709	-3.981
	b	$1.605 \cdot 10^3$	$2.287 \cdot 10^3$	$3.188 \cdot 10^3$
	r^2	0.9998	0.9995	0.9996
СКТ-3	a	-3.049	-3.699	-3.454
	b	$1.476 \cdot 10^3$	$2.186 \cdot 10^3$	$2.943 \cdot 10^3$
	r^2	0.9996	0.9999	0.9977
NWC 12x40	a	-3.053	-3.227	-3.041
	b	$1.545 \cdot 10^3$	$2.161 \cdot 10^3$	$2.937 \cdot 10^3$
	r^2	0.9998	0.9974	0.9981

Уравнение (4) с хорошим приближением может быть использовано для оценки минимально необходимого количества адсорбента при работе угольного адсорбера в стационарном изотермическом режиме, а также для расчета коэффициента очистки при известном объеме сорбента в адсорбере.

Данные (табл. 1) показывают, что из четырех исследованных марок активированный уголь АГ-3 будет наименее эффективен при использовании в адсорбере системы СГО. Значения констант Генри, соответствующие сорбенту этой марки, для всех инертных газов значительно ниже, чем у остальных углей. K_H для СКТ-3, ВСК-5 и NWC 12x40 достаточно близки между собой. Различие увеличивается при переходе к криптону и ксенону. При улавливании этих газов наиболее эффективным оказался уголь марки NWC 12x40, наименее – уголь СКТ-3. Однако стоит отметить, что NWC 12x40 будет создавать значительное гидравлическое сопротивление при работе адсорбера из-за меньшего размера гранул по сравнению с остальными углями. В этой связи оптимальным выбором, вероятно, будет активированный уголь марки ВСК-5.

Заключение

В результате проведенных исследований по изотермам адсорбции инертных газов (аргон, криптон, ксенон) на активированных углях АГ-3, ВСК - 5, СКТ-3, NWC 12x40 были определены константы Генри в интервале температур от -20 до +80°C в статических условиях. Также определены параметры температурной зависимости констант Генри, линейность которой позволяет прогнозировать значения K_H при температурах, выходящих за пределы экспериментально исследованного диапазона.

Список литературы

1. Екидин А.А., Васильев А.В., Васянович М.Е. Современные технологии управления воздействием на окружающую среду как инструмент соблюдения принципа ALARA // Биосферная совместимость: Человек, регион, технологии. 2017. Т. 18. № 2. С. 67-74.

2. Определение допустимого количества фильтроциклов и оценка остаточного срока службы фильтрующего элемента фильтров адсорберов системы спецгазоочистки, АО "Концерн

Росэнергоатом", Москва, Стандарт организации СТО 1.1.1.03.004.1633-2019, 2019.

3. Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Сахаров Д.А. Сравнение сорбционной способности различных марок активированного угля по отношению к аргону, криптону и ксенону природного изотопного состава в статических условиях // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 6. С. 690-706.

4. Нахутин И.Е., Очкин Д.В., Третьяк С.А., Декалова А.Н. Исследование адсорбции криптона и ксенона при малых парциальных давлениях на промышленных образцах активного угля // Атомная энергия. 1976. Т. 40. № 3. С. 295-298.

5. Баклушин Р.П. Эксплуатация АЭС. Ч. I. Работа АЭС в энергосистемах. Ч. II. Обращение с радиоактивными отходами: Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ. 2011. 304 с.

6. Матвейкин В.Г., Погонин В.А., Путин С.Б., Скворцов С.А. Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового безнагревной адсорбции. Москва: Машиностроение-1, 2007. 140 с.

УДК 629.039.58

Рагулин И.Ю., Скворцов М.В., Кошечеева А.М., Родин А.В., Понизов А.В.

Исследование скорости выхода радионуклидов в газовую фазу из имитаторов водных растворов, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива

Рагулин Илья Юрьевич – младший научный сотрудник; ragulin@secnrs.ru;

Скворцов Михаил Владимирович – младший научный сотрудник;

Кошечеева Александра Михайловна – старший научный сотрудник;

Родин Алексей Владимирович – кандидат химических наук, начальник лаборатории;

Понизов Антон Владимирович – кандидат технических наук, начальник отдела.

Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности, 107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д.2/8, корп. 5

На предприятиях топливного цикла не исключены аварии, связанные с выходом радионуклидов в газообразную фазу в случае нарушения целостности оборудования. Из-за чего образовавшиеся радиоактивные аэрозоли и/или газообразные радиоактивные продукты могут поступать в окружающую среду. В связи с вышеизложенным для целей анализа возможных радиационных последствий проведены исследования по выходу отдельных химических элементов в газообразную фазу из жидких радиоактивных сред при разгерметизации оборудования.

Ключевые слова: скорость выхода, радионуклиды, газовая фаза, нарушения нормальной эксплуатации, проливы, скорость испарения

Investigation of the release rate of radionuclides into the gas phase from simulators of aqueous solutions formed during the reprocessing of spent nuclear fuel

Ragulin I.Y., Skvortsov M.V., Koscheeva A.M., Rodin A.V., Ponizov A.V.

Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety, Moscow, Russian Federation

Accidents associated with the release of radionuclides into the gaseous phase in the event of a violation of the integrity of the equipment are not excluded out at fuel cycle facilities. Because of what the formed radioactive aerosols and/or gaseous radioactive products can release the environment. In connection with the foregoing, for the purposes of analyzing possible radiation consequences, it is necessary to conduct studies on the release of individual chemical elements into the gaseous phase.

Key words: release rate, radionuclides, gas phase, operational disturbances, spills, evaporation rate

Введение

На предприятиях топливного цикла не исключены аварии, связанные с выходом радионуклидов в газообразную фазу в случае нарушения нормальной эксплуатации, связанной с разгерметизацией оборудования [1]. Образовавшиеся радиоактивные аэрозоли и/или газообразные радиоактивные продукты могут поступать в окружающую среду. Основными источниками выброса могут быть трубы, вентиляционные шахты, аэрационные фонари, газоходы, воздухопроводы, места загрузки, выгрузки или хранения сырья, материалов, продукции и веществ, неплотности технологического оборудования, через которые радиоактивные вещества (РВ) поступают в атмосферный воздух [2, 3]. Перечень тех РВ, в отношении которых на обязательной основе применяется нормирование, установлен распоряжением Правительства Российской Федерации [4] и включает в себя потенциально опасные радионуклиды (РН). Среди которых наибольший интерес представляют РН, обладающие высокой миграционной способностью, включая стронций (иттрий), цезий, рутений, технеций, минорные актиниды. В связи с вышеизложенным для целей анализа возможных радиационных последствий необходимо провести исследования по выходу отдельных химических элементов в газообразную фазу из жидких радиоактивных сред

при разгерметизации оборудования, включая пролив. Учитывая, что водные среды, образующиеся при переработке отработавшего ядерного топлива, обладают высокой активностью исследование скорости выхода РН в газовую фазу из таких сред представляют особый интерес.

Методическая часть

Для достижения поставленной цели в ФБУ «НТЦ ЯРБ» была создана экспериментальная установка (ЭУ) (рис. 1.) по улавливанию отдельных химических элементов, которые в случае проливов высокоактивных растворов способны перейти в газовую фазу и нанести значительный вред окружающей среде. Установка представляет собой термостатируемую колбу с исследуемым раствором, в которую через один патрубок компрессором подается воздух, а через другой патрубок воздух в смеси с газообразными продуктами поступает в термостатируемую колбу-«ловушку», в результате чего происходит барботаж через слой дистиллированной воды. Для определения скорости выходящего воздушного потока, а также во избежание образования избыточного давления в колбе-ловушке присутствует патрубок для отвода воздуха, соединенный с расходомером. Регулируя параметры эксперимента можно оказывать влияние на скорость испарения раствора.

Основными параметрами, влияющими на скорость испарения с поверхности жидкости, являются:

- температура теплоносителя,
- скорость подачи воздуха через насосы,
- высота тефлоновых трубок в исследуемых растворах над поверхностью жидкости и в ловушке,
- площадь поверхности,
- состав исследуемого раствора и т. д.

Прототипом созданной экспериментальной установки являлось оборудование по газоулавливанию рутения из азотнокислых растворов [5]. Однако при проведении экспериментов на однокомпонентных растворах нитратов металлов неодима, церия и цезия было выявлено, что дополнительных ловушек с щелочными и подкисленными растворами не требовалось, так как при последовательном подключении нескольких ловушек содержание химических элементов не превышало 1 % от предшествующей ловушки. Нагрев ловушек, не наблюдался, поэтому необходимости в дополнительном охлаждении не было. Улавливание проводили при комнатной температуре, то есть в условиях естественного охлаждения.

В качестве теплоносителя (термостат 1) для жидких технологических растворов использовали воду до 90 °С, а также дополнительный теплоноситель – глицерин, который позволил увеличить температурный диапазон до 110 °С, что актуально для исследования высокосолевых растворов и выпарных процессов.

В ловушках применяли деионизированную воду.

По результатам предварительных исследований [6] на однокомпонентных растворах удалось достичь оптимальных условий проведения процесса перехода отдельных элементов в газовую фазу на ЭУ.

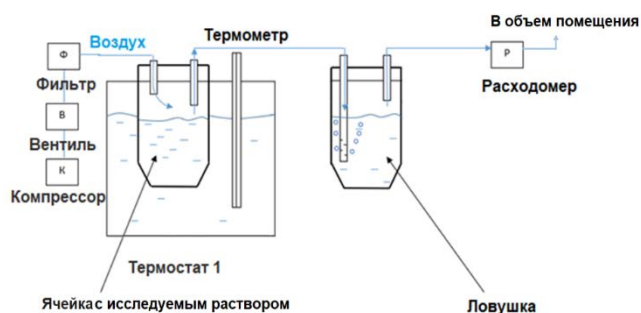


Рисунок 3 – Экспериментальная установка по переходу элементов в газовую фазу при моделировании процесса испарения раствора

Для оценки выхода элементов, переходящих в газовую фазу, необходимо определить экспериментальным и расчетным путем скорость испарения жидкости с поверхности исследуемого образца и скорость выхода элементов.

Поскольку в литературных источниках отсутствует информация об определении перехода элемента

в газовую фазу в случае проливов при нарушении целостности оборудования, то для настоящих исследований в качестве основной расчетной единицы, учитывающей площадь поверхности испарения, интенсивность (концентрацию) элементов в исходном растворе и в ловушках, объем ловушки, а также время улавливания, определяли скорость выхода (ϑ^i) элемента, рассчитанную по формуле 1:

$$\vartheta_i = \frac{m_i}{[i]_{\text{исх р-р}} \cdot \tau \cdot S} \quad (1)$$

где ϑ_i – скорость выхода i -го элемента, $\left[\frac{\text{л}}{\text{ч} \cdot \text{м}^2}\right]$;

m_i – масса i -го элемента, вышедшего в газовую фазу, [г];

$[i]_{\text{исх р-р}}$ – концентрация i -го элемента в исходном растворе, $\left[\frac{\text{г}}{\text{л}}\right]$;

τ – время проведения эксперимента, [ч];

S – площадь поверхности испарения, $[\text{м}^2]$.

С учетом рассчитанной величины (формула 1) возможно оценить выход элемента, зная его удельную активность в технологическом растворе, который рассчитывали по формуле 2:

$$\vartheta_{Ai} = \vartheta_{Ai} \cdot A_i \quad (2)$$

где A_i – удельная активность i -элемента, $\left[\frac{\text{Бк}}{\text{л}}\right]$.

Для определения концентраций химических элементов в технологическом растворе до и после улавливания применяли масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) ICPMS-2030 LF (фирмы Shimadzu, Япония) экспериментального участка ФБУ «НТЦ ЯРБ».

Экспериментальная часть

Для проведения исследований был подготовлен жидких азотнокислых высокоактивных отходов. Состав приготовленного раствора приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав раствора проведения исследований*

Исходный состав продукта	U	Pu	Np	Tc	Am (Cm)	Mo	Zr
Имитатор	U	Ce	U	Re	Nd	Mo	Zr
Концентрация (г/л)	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	1,1	$6,5 \cdot 10^{-4}$	1,7
Исходный состав продукта	Ru	Sr	Pd	Y	La	Ce	Pr
Имитатор	Ru	Sr	Pd	Y	La	Ce	Pr
Концентрация (г/л)	5,4	3,0	7,4	$8,7 \cdot 10^{-1}$	4,3	8,2	3,9

Примечание: *содержание азотной кислоты составляло 3 моль/л

Исходные соли нитратов металлов для приготовления раствора соответствовали марке «х.ч.» или «о.с.ч.» ООО «РусХим», АО «ЛенРеактив», концентрированная азотная кислота без дополнительной очистки – марке «о.с.ч.»

В качестве имитаторов радиоактивных элементов (плутоний, нептуний, технеций, америций и кюрий) при приготовлении раствора использовали их аналоги, которые схожи по химическим и физическим свойствам, и указаны в таблице 1.

Исследования по скорости испарения и скорости выхода проводили при температурах 50 °С и 90 °С, расход воздуха при этом устанавливали в диапазоне 10 – 100 мл/мин. Время улавливания: 4 – 48 часов, объем исходного раствора и в ловушке – 15 мл.

Для определения концентраций элементов в растворе прибором ИСП-МС строили градуировочные кривые по каждому элементу (в том числе и по изотопам). С этой целью в работе использовали многоэлементные стандартные растворы, МЭСы, ООО НПП «Скат». Для калибровки прибора и выхода на рабочие параметры использовали tune-раствор, элементов: Be – 10 мкг/л, In – 2 мкг/л, Bi – мкг/л, Co – мкг/л в 1 % HNO₃, Inorganic Ventures. Сканирования масс проводили в диапазоне от 2 до 260 а. е. м.

Результаты и их обсуждение

В результате исследований были построены гистограммы скорости выхода элемента в зависимости расхода воздуха при постоянной температуре 50 °С или 90 °С. (рисунок 2, 3).

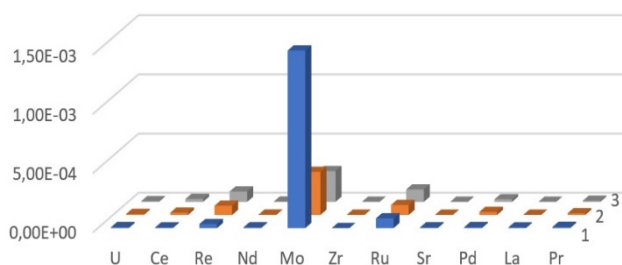


Рисунок 4 – Зависимость скорости выхода от расхода воздуха при температуре 50 °С:

- 1 – при расходе воздуха 10 мл/мин;
- 2 – при расходе воздуха 30 мл/мин;
- 3 – при расходе воздуха 100 мл/мин.

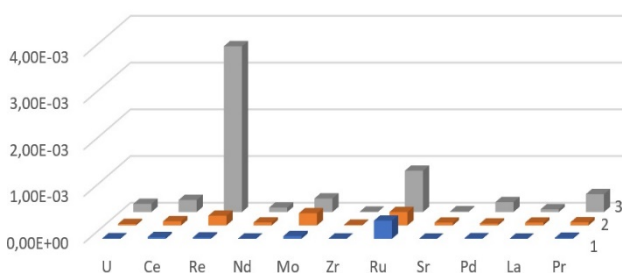


Рисунок 3 – Зависимость скорости выхода от расхода воздуха при температуре 90 °С:

- 1 – при расходе воздуха 10 мл/мин;
- 2 – при расходе воздуха 30 мл/мин;
- 3 – при расходе воздуха 100 мл/мин.

Как видно из полученных зависимостей, наибольший выход наблюдается для молибдена, рутения, технеция (ренция) и церия при температуре 50 °С. В случае нарушения нормальной эксплуатации при повышении температуры до 90 °С отмечено, что технеций (ренций), рутений, церий, празеодим и уран проявляют наибольшую скорость выхода в газовую фазу, значения которых на порядок выше, чем при температуре 50 °С. При этом скорость выхода молибдена имеет тенденцию к снижению при определенных условиях проведения эксперимента.

Согласно формулам 1 и 2 рассчитали выход элементов с учетом удельной активности отдельных изотопов в растворе при температуре 90 °С и расходе воздуха 100 мл/мин, поскольку данные условия моделируют нарушения нормальной эксплуатации для проведения технологического процесса – концентрирования ВАО. Результаты расчета приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты расчета скорости выхода элемента в газовую фазу с учетом удельной активности элемента в растворе

Элемент	Удельная активность*, МБк/л [7]	Скорость выхода, л/(м ² ·ч)	Скорость выхода из раствора с поверхности жидкости, Бк/(м ² ·ч)
U	$2,9 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^4$
Ce	$3,7 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$13,0 \cdot 10^6$
Zr	$3,4 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$24,9 \cdot 10^4$
Ru	$4,9 \cdot 10^7$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$43,4 \cdot 10^9$
Sr	$1,0 \cdot 10^7$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^9$

Примечание: *удельная активность элемента в растворе дана оценочная, исходя из содержания в ОЯТ и в пересчете на концентрацию элемента в имитаторе технологического раствора

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что наибольший вклад в активность газовой фазы вносят такие элементы как рутений и стронций.

Заключение

Разработана и собрана экспериментальная установка, позволяющая определить скорость выхода с поверхности раствора отдельных химических элементов, которые способны при определенных условиях перейти в газовую фазу. Данная установка опробована на однокомпонентных растворах нитратов металлов (неодим, церий и цезий), подобраны оптимальные условия при которых осуществим процесс перехода металла в газовую фазу.

Предложен расчетный алгоритм, позволяющий определить скорость выхода элемента в газовую фазу, а также с учетом удельной активности данного

элемента в технологическом растворе, проведен анализ вклада элемента в активность газовой фазы.

На основании литературных данных подготовлен имитатор технологического раствора – концентрирования высокоактивных отходов для проведения экспериментальных исследований по определению перехода элемента в газовую фазу.

Проведено исследование процесса перехода в зависимости от параметров: температура раствора, расход воздуха, площади поверхности испарения. Было отмечено, что наибольший выход наблюдается для технеция(рения), рутения, церия при температурах 50 °С и 90 °С вне зависимости от скорости испарения раствора.

При определении скорости выхода с учетом удельной активности элемента в технологическом растворе выявлено, что наибольший вклад в активность газовой фазы оказывают рутений и стронций.

Полученные результаты в ходе выполнения данной работы являются актуальными в вопросах обоснования безопасности технологических процессов на объектах ядерного топливного цикла.

Список литературы

1. НП-016-05. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ).

2. Строганов А.А., Курындин А.В., Шаповалов А.С., Орлов М.Ю. О нормировании выбросов радиоактивных веществ в атмосферный воздух //

Ядерная и радиационная безопасность. 2013. № 2 (68). С. 3 – 6. ISSN 2218-8665.

3. Курындин А.В., Шаповалов А.С., Орлов М.Ю., Тимофеев Н.Б. Развитие системы государственного нормирования выбросов и сбросов радиоактивных веществ в Российской Федерации // Ядерная и радиационная безопасность. 2022. № 2 (104). С. 50 – 61. DOI: 10.26277/SECNRS.2022.104.2.003.

4. Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды: утв. распоряжением Правительства Российской Федерации от 08.07.2015 г. № 1316-р.

5. Mercier JP, Gue JP, Bonneval F, Martineau D, Philippe M. An example of R&D on safety assessment: study of a prolonged loss of cooling of HALW (beyond design accident). In: Proceedings of OECD/NEA/CSNI Specialist meeting on safety and risk assessment in fuel cycle facilities, Tokyo, Japan. 1991.

6. Рагулин И.Ю., Кошечева А.М., Родин А.В. Определение оптимальных параметров (режимов) экспериментальной установки по выходу радионуклидов в газовую фазу // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 2023. С. 841.

7. РБ-093-20. Радиационные и теплофизические характеристики отработавшего ядерного топлива водо-водяных энергетических реакторов и реакторов большой мощности канальных.

УДК 544.542.16; 54-77; 004.942

Распопова С.Н., Paraipan M.M., Магомедбеков Э.П., Трахтенберг Л.И., Смолянский А.С.

Моделирование характеристик латентных треков ускоренных ионов ксенона в диапазоне энергий 0,1 МэВ – 4,0 ГэВ в полиэтилентерефталате с использованием программного обеспечения SRIM/TRIM и GEANT4

Распопова Софья Николаевна – студент группы Ф-35 кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии.

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9; raspsofya2002@gmail.com

Paraipan Maria Mihaela – лаборатория радиационной биологии.

Международная межправительственная организация Объединенный институт ядерных исследований, Россия, Московская обл., 141980, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6;

Senior researcher Institute for Space Science, Magurele, Romania.

Трахтенберг Леонид Израйлевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией функциональных нанокompозитов;

Смолянский Александр Сергеевич – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов.

ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Россия, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С использованием программного обеспечения SRIM/TRIM и GEANT4 выполнено моделирование характеристик латентных треков ионов ксенона с энергией от 0,1 МэВ до 4,0 ГэВ в полиэтилентерефталате. Установлено пространственное распределение электронной и ионизационной составляющей линейной передачи энергии, получены оценки размера области страгглинга и проч., в зависимости от энергии ускоренных ионов ксенона.

Ключевые слова: моделирование, ионизирующее излучение, полиэтилентерефталат, латентный трек, линейная передача энергии, страгглинг

MODELING CHARACTERISTICS OF LATENT TRACKS OF ACCELERATED XENON IONS IN THE ENERGY RANGE 0.1 MeV – 4.0 GeV IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE USING SRIM/TRIM AND GEANT4 SOFTWARE

Raspopova S.N.¹, Paraipan M.M.^{2,3}, Magomedbekov E.P.¹, Trakhtenberg L.I.⁴, Smolyanskii A.S.⁴

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

²The Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow Region, Russian Federation

³Institute for Space Science, Magurele, Romania

⁴N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Using the SRIM/TRIM and GEANT4 software, the characteristics of latent tracks of xenon ions with energies from 0.1 MeV to 4.0 GeV in polyethylene terephthalate were simulated. The spatial distribution of the electronic and ionization parts of linear energy transfer have been established, estimates of the size of the straggling region, etc., have been obtained, depending on the energy of accelerated xenon ions.

Keywords: modeling, ionizing radiation, polyethylene terephthalate, latent track, linear energy transfer, straggling

Введение

В настоящее время развитие исследований в области радиационного материаловедения определяется характеристиками ионизирующего излучения (ИИ) (энергия и масса частиц, пробег и т.д.), применяемого при изучении закономерностей и механизма радиационно-химических процессов в конденсированной фазе [1]. В Лаборатории физики высоких энергий им. В.И. Векслера и А.М. Балдина Объединённого института ядерных исследований (г. Дубна, Московская область) осуществлён запуск в эксплуатацию ускорительный комплекс NICA (Nuclotron based Ion Collider Facility) [2]. С использованием этой установки открывается уникальная возможность изучения механизмов радиационной стойкости твёрдых тел при

воздействии потоков ионизирующих частиц с энергиями от 1,5 до ≤ 4 ГэВ/нуклон.

Аналогичные исследования проводятся в CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire или ЦЕРН -Европейский центр ядерных исследований, Швейцария) на Большом адронном коллайдере, а также в Брукхейвенской национальной лаборатории в США [3]. Поэтому вновь полученные результаты исследований механизмов радиационной стабильности твёрдых тел, подвергнутых воздействию ИИ сверхвысоких энергий, представляют большой интерес и являются актуальными для развития радиационного материаловедения.

Комплекс NICA представляет собой каскад, состоящий из двух линейных ускорителей, выполняющих роль источников частиц (тяжелых и

легких ионов), двух циклических ускорителей — бустера и нуклотрона, осуществляющих поэтапный разгон практически до скорости света, и, собственно, коллайдера с двумя детекторами, фиксирующими столкновения (рисунок 1) [2]. В процессе работы ускорительного комплекса NICA тяжёлые ионы могут разгоняться до энергии $\sim 4,5$ ГэВ/нуклон.

Комплекс NICA



Рисунок 1. Схема ускорительного комплекса NICA.

Как известно [3], в результате физико-химической обработки полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) плёнок, обработанных потоком ускоренных ионов ксенона с энергией ~ 1 МэВ/нуклон, удаётся получить массивы открытых пор одинаковой формы и размеров, образующихся на месте латентных треков (ЛТ) ускоренных ионов ксенона в ПЭТФ. Пористые ПЭТФ плёнки, полученные ионно-лучевым методом (далее – ядерные фильтры (ЯФ)), обладают уникальными фильтрационными характеристиками, что обеспечивает широкое применение ЯФ в медицине, для очистки различных биологических сред и проч. [4].

Очевидно, увеличение энергии ионов ксенона от 1 МэВ/нуклон до $\sim 4,0$ ГэВ/нуклон повлечёт за собой значительные изменения в характере процессов передачи от иона Хе к ПЭТФ. Следовательно, можно ожидать изменений характеристик ПЭТФ, в первую очередь, - геометрии области передачи, характера пространственного распределения линейной передачи энергии (ЛПЭ). Поскольку протекание первичных радиационно-химических процессов локализовано в области масштабов менее 100 \AA , то решающую роль в выявлении предполагаемых особенностей могут играть методы математического моделирования [5].

В частности, программное обеспечение (ПО) SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter)/ TRIM (Transport of Ions in Matter), включает ряд программ, позволяющих рассчитать значения ЛПЭ, длину пробега R и т.д., для ионов с энергиями от 10 эВ до 2 ГэВ, в облучаемой среде [6]. Алгоритм ПО SRIM использует квантово-механическое описание процесса торможения рассматриваемого иона в столкновениях с атомами подложки. Столкновения между тормозящейся частицей ИИ и атомами облучаемого вещества предполагаются случайными,

Очевидно, изучение свойств материалов, подвергнутых столь мощному радиационному воздействию, представляет значительный интерес, как с точки зрения теории радиационно-химических процессов, так и возможных практических применений.

поэтому основным методом вычислений выбран метод Монте-Карло. При столкновении между атомами мишени и налетающим ионом возникает экранированное кулоновское взаимодействие, включающее обменные и корреляционные взаимодействия между перекрывающимися электронными оболочками. Также возможны «эффекты дальнего действия», приводящие к образованию электронных возбуждений и плазмонов на удалении от траектории движения частицы ИИ. В процессе вычислений эти «эффекты дальнего действия» посредством учёта коллективной электронной структуры подложки и строением межатомных связей. Заряженное состояние иона при движении в веществе мишени описывается посредством введения предположения об «эффективном заряде», который рассчитывается с учётом изменения скорости движения иона, и наличия дальнего действующего экранирования, обусловленного кооперативными эффектами взаимодействия с электронами подложки. Таким образом, можно рассчитать значения ЛПЭ, пробег частицы и энерговыделение в области страгглинга.

Кроме того, в ЦЕРН был разработан программный комплекс GEANT4 (Geometry and tracking) для моделирования взаимодействия и прохождения излучения и элементарных частиц через вещество. В ПО GEANT4 прохождение частиц через вещество моделируется методом Монте-Карло [7].

Цель настоящего исследования состояла в сравнительном анализе, с применением ПО SRIM/TRIM и GEANT4 структуры ЛТ и полей распределения по величине ЛПЭ, которые возникают в объёме плёнок ПЭТФ толщиной 50 мкм в результате облучения потоком ускоренных ионов ксенона с энергиями от 0,1 МэВ/нуклон до 4,0 ГэВ/нуклон.

Результаты и обсуждение

ПО SRIM/TRIM. Как следует из таблицы 1, характеристики ЛТ существенно зависят от энергии иона ксенона. При этом расчёты с использованием ПО SRIM/TRIM показывают, что в области энергий менее 1 МэВ преимущественный вклад в величину ЛПЭ дают потери энергии ионов ксенона, обусловленные столкновениями ионов Хе с ядрами атомов углерода, водорода и кислорода, входящими в структурную формулу ПЭТФ. Напротив, взаимодействие ионов ксенона с электронами усиливается в области энергий, превышающих 1 МэВ/нуклон, - в результате взаимодействие ионов ксенона с электронами усиливается. Но, в целом, наблюдается последовательный рост величины ЛПЭ с ростом энергии иона. Аналогично, наблюдается

возрастание значений длины пробега, продольного и поперечного страгглинга в рассматриваемом диапазоне энергий ионов Хе. Нетрудно оценить при помощи простого соотношения, связывающего величину среднеквадратичного расстояния $\langle r \rangle$ между ЛТ и флюенсом Φ ионов ксенона:

$$\langle r \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Phi}}, \quad (1)$$

что при энергии иона Хе ~ 1 ГэВ/нуклон радиолиз ПЭТФ будет протекать в режиме «перекрывающихся треков» при величине флюенса $\sim 10^4$ см $^{-2}$. Следовательно, при облучении ПЭТФ потоками ионов ксенона в рассматриваемом диапазоне энергий (≥ 1 ГэВ) следует ожидать заметного изменения макроскопических характеристик ПЭТФ уже на начальных стадиях радиолиза полимера.

Таблица 1 Характеристики латентных треков ускоренных ионов ксенона различных энергий в полиэтилентерефталате, рассчитанные с использованием программного обеспечения SRIM/TRIM

Энергия иона	$(dE/dx)_e$, эВ/нм	$(dE/dx)_{nucl.}$, эВ/нм	(dE/dx) , эВ/нм	R	Продольный страгглинг	Поперечный страгглинг, Å
0,001 МэВ	27,02	362,2	389,4	54 Å	13 Å	9 Å
0,01 МэВ	85,45	960,3	1045,75	163 Å	33 Å	25 Å
0,1 МэВ	270,2	1581	1851,2	700 Å	110 Å	95 Å
1,0 МэВ	701,4	1195	1896,4	5148 Å	574 Å	534 Å
10,0 МэВ	2398	353,8	2751,8	4,56 мкм	2695 Å	3052 Å
100,0 МэВ	10460	62,86	10522,86	17,77 мкм	5437 Å	5579 Å
1,0 ГэВ	10980	9,054	10989,054	94,09 мкм	2,81 мкм	7,778 мкм

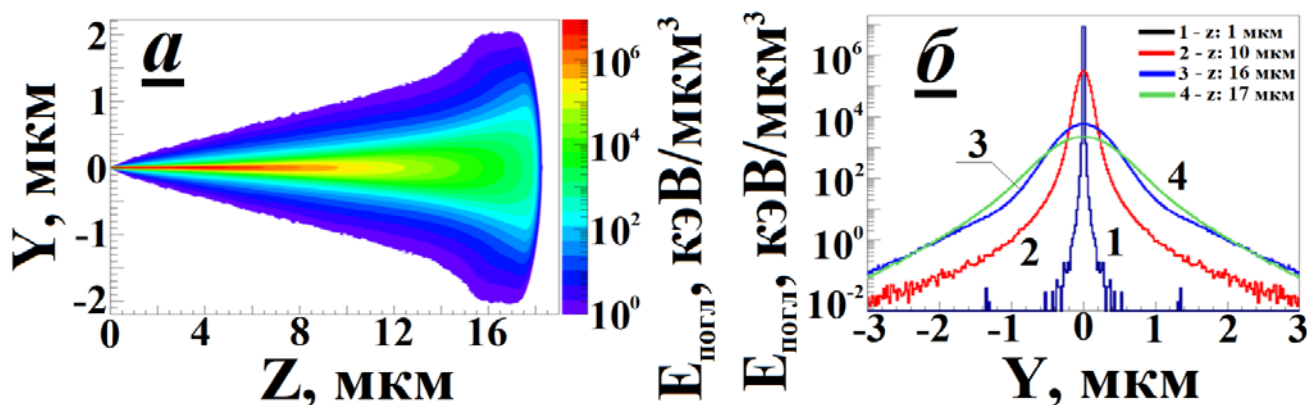


Рисунок 2 – а) Двумерное распределение энергии, поглощённой полиэтилентерефталатом в процессе торможения ускоренного иона ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон; б) радиальное распределение энергии, поглощённой полимером в процессе торможения ускоренного иона ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон на различных расстояниях от поверхности плёнки (указаны на рисунке).

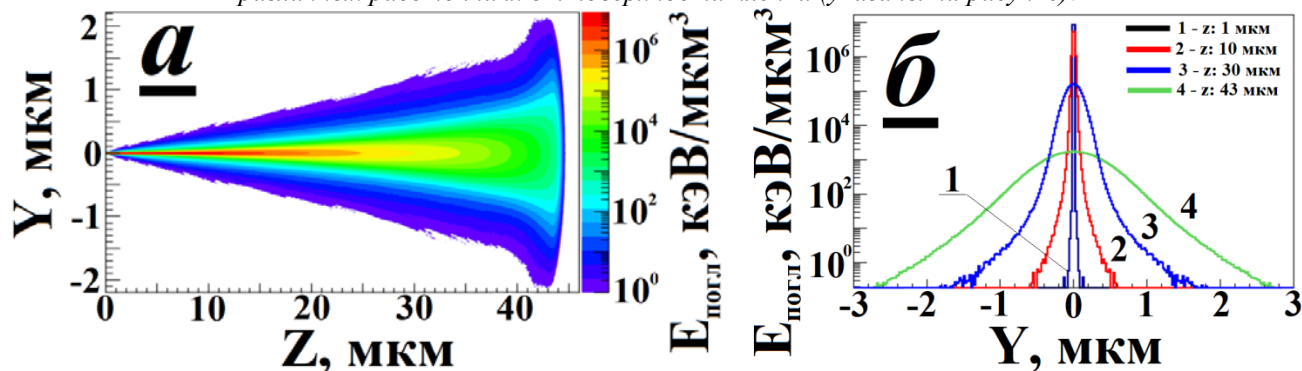


Рисунок 3 – а) Двумерное распределение энергии, поглощённой полиэтилентерефталатом в процессе торможения ускоренного иона ксенона с энергией 3,2 МэВ/нуклон; б) радиальное распределение энергии, поглощённой полимером в процессе торможения ускоренного иона ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон на различных расстояниях от поверхности плёнки (указаны на рисунке).

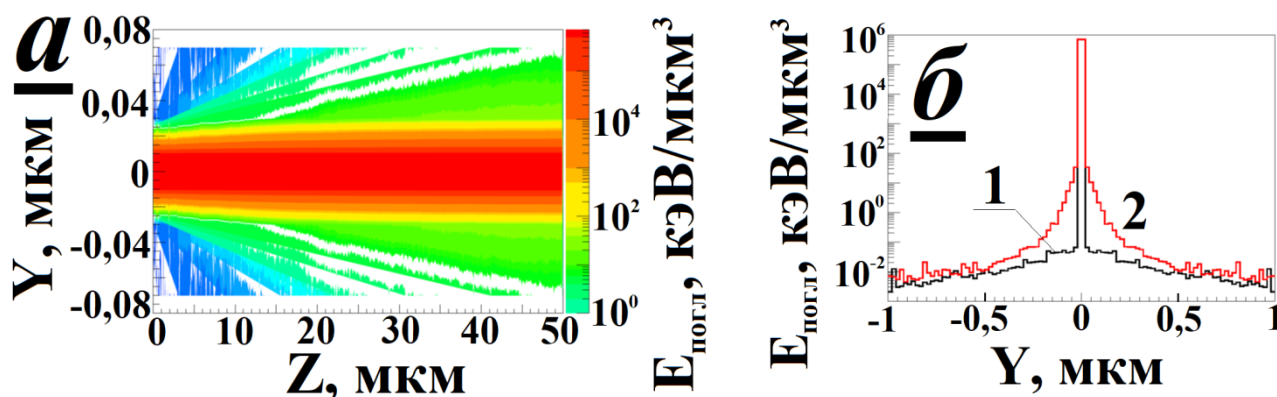


Рисунок 4 - а) Двумерное распределение энергии, поглощённой полиэтилентерефталатом в процессе торможения ускоренного иона ксенона с энергией 3,2 МэВ/нуклон; б) радиальное распределение энергии, поглощённой полимером в процессе торможения ускоренного иона ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон на различных расстояниях от поверхности плёнки - 0 (1) и 50 мкм (2).

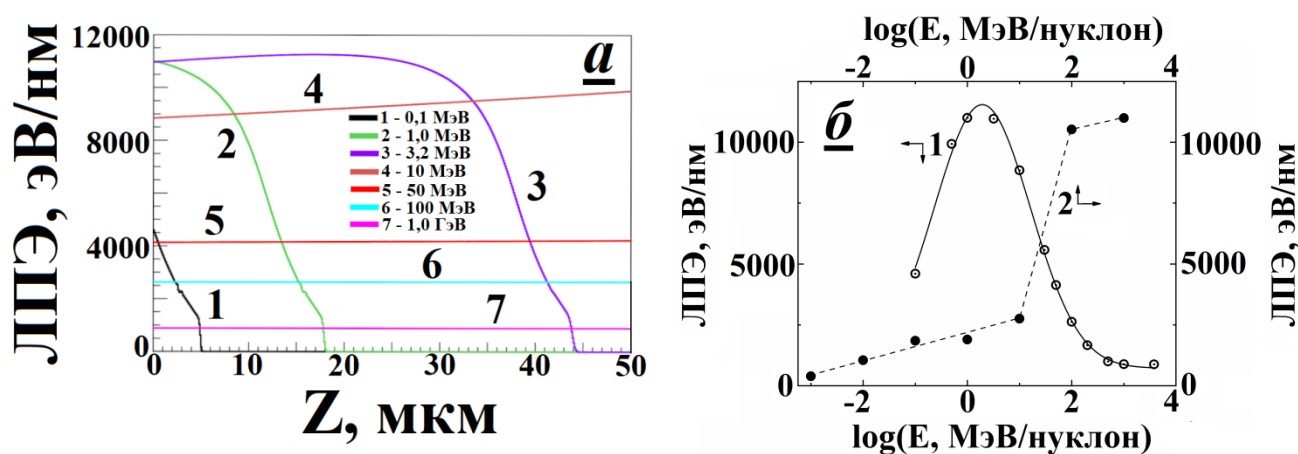


Рисунок 5 – Результаты расчётов с использованием программного обеспечения GIANT4 (1) и SRIM/TRIM (2) характеристик латентных треков ускоренных ионов ксенона в полиэтилентерефталате: а) Радиальная зависимость величины линейной передачи энергии от энергии иона ксенона: 0,1 (1), 1,0 (2), 3,2 (3), 10 (4), 50 (5), 100 МэВ (6) и 1,0 ГэВ (7); б) Изменение линейной передачи энергии от энергии иона ксенона.

Таблица 2 – Радиальное распределение поглощённой энергии ускоренных ионов ксенона в объёме (МэВ/мкм³) для полиэтилентерефталатных плёнок различной толщины, рассчитанное с использованием программного обеспечения GEANT4

Толщина плёнки, мкм	Энергия иона ксенона, МэВ/нуклон		
	1,0	3,2	3800
3	32,6	33	2,64
5	53,5	55,1	4,4
8	83	88,5	7,04
12	113,9	133,2	10,57
20	132	223,4	17,6
50	132	422,4	44,06

Таблица 3 - Характеристики латентных треков ускоренных ионов ксенона различных энергий в полиэтилентерефталате, рассчитанные с использованием программного обеспечения GEANT4

E _{хе} , МэВ	0,1	0,5	1,0	3,2	10	30	50	100	200	500	1000	3800
ЛПЭ, эВ/нм	4599,7	9930,2	10995,7	10964,6	8844,4	5574,4	4136,6	2627,5	1666,4	1001,8	884,6	881,2

ПО GIANT4. В вычислениях методом Монте-Карло [5], выполненных с применением ПО GEANT4, учитывались все известные процессы взаимодействия ускоренных ионов с электронной подсистемой ПЭТФ, а также возможность протекания адронных

взаимодействий. При этом судьба первичных (ионы ксенона) и вторичных частиц (δ-электроны, продукты ядерных реакций, атомы отдачи и проч.) была прослежена вплоть до того момента, пока не завершились процессы торможения рассматриваемых

первичных и вторичных частиц в объёме ПЭТФ. Также вычисления прекращали, когда первичная или вновь образованная вторичная частица покидала плёнку полимера. Общая энергия, выделившаяся в результате процессов ионизации макромолекул ПЭТФ, а также других процессов диссипации энергии поглощённого ИИ, не приводящих к ионизации ПЭТФ, суммировалась. Полученные результаты представлены на рисунках 2 – 4, а, б, а также в таблице 2. Однородность распределения поглощённой энергии в радиальном направлении (плоскость XY) по толщине плёнки ПЭТФ зависит от типа и энергии иона ксенона.

Интересно отметить, что прекращение учёта потерь энергии частицами ИИ, покинувшими объём ПЭТФ, приводит к нарушению электронного равновесия в области границы раздела ПЭТФ/воздух [8]. В результате наблюдается эффект уменьшения диаметра ЛТ иона ксенона на начальном участке траектории торможения иона Хе в полимере (вплоть до 5 мкм - рисунок 4, а).

В заключение необходимо отметить различие в результатах расчётов ЛПЭ ионов ксенона в ПЭТФ плёнках, выполненных с использованием ПО SRIM/NRIM и GEANT4 (таблица 1, 3, рисунок 5, б). Если расчёты с применением ПО GEANT4 показывают, что зависимость ЛПЭ от энергии иона ксенона имеет экстремальный характер, то расчёты по ПО SRIM/TRIM не подтверждают наличие экстремума – установлено увеличение ЛПЭ с ростом энергии иона Хе. Причиной обнаруженного расхождения может быть разница в алгоритмах, задействованных в используемых ПО. Окончательный выбор в пользу допустимости применения какого-либо из использованных ПО может быть сделан в результате экспериментальных исследований. Следует отметить, что экстремальный характер зависимости ЛПЭ от энергии частиц ранее наблюдали в радиобиологических исследованиях [9].

Настоящее исследование выполнено при поддержке целевой программы финансирования научных групп, сотрудничающих в рамках проекта «Комплекс NICA» в 2023 году.

Список литературы

1. Kiefer Jürgen. Biological Radiation Effects. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1990, 459 pp. doi: 10.1007/978-3-642-83769-2
2. Paraipan M., Timoshenko G.N. Estimating the Main Radiation Source Terms for the NICA Collider. Physics of Particles and Nuclei Letters, 2012, V. 9, No. 8, pp. 643–647. doi: 10.1134/S1547477112080079
3. Fink D. Fundamentals of ion-irradiated polymers. Berlin: Springer-Verlag; 2004. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-07326-1>
4. Hea Zhi-Bo, Guo S.-L. Applications of nuclear track membranes to filtration of medical injections and various transfusions to remove solid particles. Physics Procedia. 2015, V. 80, pp. 131–134. doi: 10.1016/j.phpro.2015.11.081
5. Monte Carlo Transport of Electrons and Photons / ed. by Theodore M. Jenkins, Walter R. Nelson, Alessandro Rindi. Proceedings of the International School of Radiation Damage and Protection Eighth Course: Monte Carlo Transport of Electrons and Photons Below 50 MeV, held September 24–October 3, 1987, in Erice, Sicily, Italy. New York: Plenum Press, 1988, 637 pp. doi: 10.1007/978-1-4613-1059-4
6. Sant’ana Péricles Lopes, Bortoleto José Roberto Ribeiro, da Cruz Nilson Cristino, Rangel Elidiane Cipriano, Durrant Steven Frederick. Stopping and Range of Ions in Matter data for polymeric materials simulating the process of plasma immersion ion implantation. Rev. Bras. Appl. Vac., Campinas. 2020, V. 39, No. 1, pp. 2-13, <https://doi.org/10.17563/rbav.v39i1.1148>
7. Krylov A., Paraipan M., Sobolevsky N., Timoshenko G., Tret’yakov V. GEANT4, MCNPX, and SHIELD Code Comparison Concerning Relativistic Heavy Ion Interaction with Matter Physics of Particles and Nuclei Letters, 2014, Vol. 11, No. 4, pp. 549–551. doi: 10.1134/S1547477114040232
8. Иванов В.И. Курс дозиметрии: Учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1978. 392 с.
9. Кудряшов Ю.Б. Радиационная биофизика (ионизирующие излучения) / под ред. В.К. Мазурика, М.Ф. Ломанова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 448 с.

УДК 621.039.75

Сапранова А.А., Прядко А.В., Тюпина Е.А.

Оценка эффективности модифицирования пористых материалов оксидом серебра (I) с целью повышения сорбционных свойств по отношению к анионам йода в условиях ПГЗРО

Сапранова Арина Александровна – студентка 5-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиозкологии; arinasap17@gmail.com

Прядко Артем Викторович – аспирант 4-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиозкологии;

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

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

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

*В данной работе разработана методика нанесения оксида серебра на силикагель осаждением из раствора нитрата серебра гидроксидом натрия. Показано, что модифицированный силикагель обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам и иодат-анионам.**Ключевые слова: хранилища РАО, инженерные барьеры безопасности, радиоактивный йод, бентонитовые глины, силикагель, оксид серебра***EVALUATION OF PORPOUS METRIALS MODIFYING WITH SILVER (I) OXIDE FOR HEIGHTENING OF SORPTION PROPERTIES TOWARDS ANIONIC IODINE SPECIES IN DGR RW CONDITIONS**

Sapranova A.A., Pryadko A.V., Tyupina E.A.

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

*This paper discusses a developed technique for depositing silver oxide on silica gel by precipitation from a solution of silver nitrate with sodium hydroxide. It has been shown that silica gel modified in this way has high sorption properties with respect to iodide anions and iodate anions.**Key words: radioactive waste storage facilities, engineering safety barriers, radioactive iodine, bentonite clays, silica gel, silver oxide***Введение**

Одной из актуальных проблем ядерной энергетики является задача обеспечения безопасности захоронения долгоживущих радионуклидов (в частности ^{129}I с периодом полураспада $1,57 \cdot 10^7$ лет). Переработанный ^{129}I поступает в хранилище в анионных формах I^- или IO_3^- . На данный момент наиболее безопасным способом захоронения высокоактивных отходов (ВАО) являются пункты глубинного захоронения (ПГЗРО) [1]. Обеспечение безопасности при захоронении РАО выполняется за счет реализации принципа многобарьерности – каждый инженерный барьер безопасности (ИББ) представляет собой автономную структуру и при нарушении целостности одного из барьеров не происходит снижение уровня долговременной безопасности системы захоронения [2]. В качестве основного материала ИББ в зарубежных концепциях в основном применяются бентонитовые глины [3-5], обладающие гидроизоляционными и противомиграционными свойствами для радионуклидов в катионной форме [6-8]. Добавление модифицированного пористого материала, в данном случае силикагеля, в состав бентонитового буфера может существенно повысить изоляционные свойства ИББ по отношению к анионам радиоактивного йода. Важнейшим преимуществом силикагеля по сравнению с природными материалами является возможность изменения структуры во время синтеза в зависимости от условий его проведения [9], а также большая поверхность [10]. Наиболее эффективными

сорбентами для улавливания анионных форм йода являются сорбенты с нанесенными на них соединениями серебра, например, AgCl [11, 12], однако хлорид серебра способен улавливать только иодид-ионы [13], в то время как оксид серебра Ag_2O улавливает как иодид-, так и иодат-ионы [14].

Целью данной работы является разработка способа модифицирования силикагеля оксидом серебра (I) и исследование сорбционных свойств модифицированного материала.

Экспериментальная часть

Для нанесения оксида серебра (I) навеску силикагеля в течение 24 часов пропитывали раствором нитрата серебра AgNO_3 (ХЧ), количество которого соответствовало расчётному содержанию Ag_2O 7% по серебру от массы навески материала, объём раствора был равен водоемкости навески силикагеля, после чего материал сушили при 90°C в течение 12 часов. Затем силикагель с нитратом серебра выдерживали в растворе, содержащем стехиометрическое количество гидроксида натрия, через 5, 10, 15, 30 минут, 1 час и 1 сутки проводили качественное определение непрореагировавших ионов серебра в отобранной пробе жидкой фазы по реакциям с соляной кислотой и раствором KI . После 24-х часов определяли количество ионов Ag^+ в аликвоте жидкой фазы титрованием по методу Фольгарда [15], после чего рассчитывали эффективность нанесения оксида серебра. Материал сушили при 60°C до постоянной массы.

Сорбционные свойства силикагеля с нанесённым оксидом серебра (I) подтверждали, исследуя сорбцию исходным и модифицированным силикагелем стабильного иода в формах иодид-анионов I^- и иодат-ионов IO_3^- из 0,01М растворов иодида и иодата калия соответственно при Т: Ж = 1:100 и комнатной температуре. Пробирки с суспензией выдерживали на орбитальном шейкере, через 1; 3; 5; 7; 24 часа после начала эксперимента пробирки со взвесью центрифугировали при 8000 об/мин в течение 10 минут, отбирали пробу жидкой фазы. Концентрацию иодид-ионов определяли с помощью иономер-кондуктометра «Анион-4154» (НПП «Инфраспек-Аналит», Россия) с иодид-селективным электродом ЭЛИС-131J (ООО «Измерительная техника», Россия), концентрацию иодат-ионов определяли методом иодометрического титрования [16]. Степень сорбции иодид- и иодат-ионов $S, \%$ рассчитывали по формуле (1):

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

где C_0 – концентрация иодид- или иодат-ионов в исходном растворе, моль/л; C – концентрация иодид- или иодат-ионов в растворе после взаимодействия с модифицированным материалом, моль/л.

Для определения прочности фиксации оксида серебра, на образцы модифицированного материала воздействовали модельным раствором подземных вод Нижнеканского кристаллического массива (НКМ) при комнатной температуре и Т:Ж=1:10 в течение 24 часов, после чего определяли ионы серебра в аликвоте жидкой фазы титрованием по методу Фольгарда [15], массу растворённого серебра в аликвоте m_{Ag1} , мг по формуле (2):

$$m_{Ag1} = C_{\text{род}} \cdot V_{\text{род}} \cdot M_{Ag}, \quad (2)$$

где $C_{\text{род}}$ – концентрация титранта, раствора роданида аммония, ммоль/мл, $V_{\text{род}}$ – объём добавленного раствора титранта, M_{Ag} – молярная масса серебра, 107,9 мг/ммоль.

Содержание серебра во всей жидкой фазе $m_{\Sigma Ag}$, мг, рассчитывали по формуле (3):

$$m_{\Sigma Ag} = m_{Ag1} \frac{m_{\text{ж.ф.}}}{m_2}, \quad (3)$$

где $m_{\Sigma Ag}$ – масса металлического серебра во всей жидкой фазе, г; m_2 – масса отобранной аликвоты жидкой фазы, г; $m_{\text{ж.ф.}}$ – масса жидкой фазы, г.

Долю растворённого серебра $\omega, \%$ от нанесённого количества, рассчитывали по формуле (4):

$$\omega = \frac{m_{\Sigma Ag}}{m_{Ag}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где m_{Ag} – масса серебра на породе, мг.

Результаты и обсуждение

Доля нанесённого оксида серебра (I), рассчитанная по результатам определения количества непрореагировавших в течение 1 суток ионов Ag^+ , составляет 95% от расчётного количества. Таким образом можно говорить об эффективности разработанной методики модифицирования силикагеля Ag_2O .

Результаты исследования сорбции иодид-ионов приведены на рисунке 1.

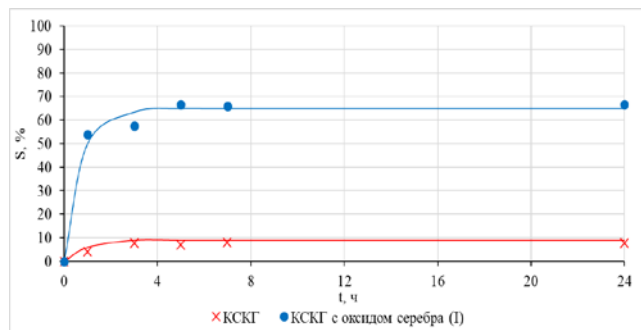


Рисунок 1. Зависимость степени сорбции иодид-ионов от времени на исходном и модифицированном силикагеле

Из графика на рисунке 1 видно, что сорбционное равновесие на обоих образцах наступает в течение 3 часов, равновесная степень сорбции иодид-ионов на исходном силикагеле составляет 8%, в то время как на силикагеле, модифицированном оксидом серебра (I), равновесная степень сорбции иодид-ионов существенно выше и составляет 65%.

Результаты исследования сорбции иодат-ионов приведены на рисунке 2.

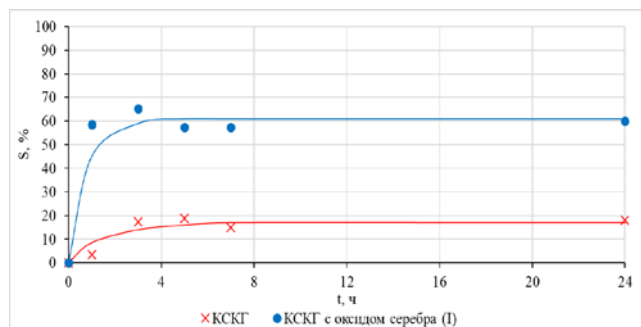


Рисунок 2. Зависимость степени сорбции иодат-ионов от времени на исходном и модифицированном силикагеле

Как видно по приведённым на рисунке 2 данным, сорбционное равновесие на обоих образцах достигается в течение 3 часов, равновесная степень сорбции иодат-ионов составляет 61% на силикагеле, модифицированном оксидом серебра (I), и значительно меньше – 18% – на исходном силикагеле.

В результате предварительного исследования прочности фиксации оксида серебра (I) на силикагеле установлено, что воздействие модельной воды НКМ приводит к вымыванию 45,4% серебра от нанесённого количества. Следует отметить, что в тех же условиях с поверхности бентонита, модифицированного серебром в форме хлорида $AgCl$, вымывается существенно меньшее (9%) количество серебра [12], возможно, для получения более устойчивого сорбента перспективно использование бентонита как материала основы для нанесения оксида серебра.

Заключение

В результате исследований разработан способ модифицирования пористых материалов оксидом серебра (I), основанный на осаждении из раствора нитрата серебра гидроксидом натрия. Эффективность нанесения оксида серебра данным способом составляет 95% от расчётного количества. Установлено, что данный способ модифицирования

повышает сорбционные свойства силикагеля по отношению к иодид- и иодат-ионам, однако устойчивость данного сорбента в условиях воздействия подземной воды НКМ недостаточно высокая, при этом более 50% оксида серебра остается на поверхности сорбента. Следует отметить, что применение данной методики модифицирования при использовании в качестве основы бентонитовой глины, возможно, повысит устойчивость сорбента в условиях ПГЗРО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-29-00607.

Список литературы

- Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 188 с.
- Ojovan M.I., Steinmetz H.J. Approaches to Disposal of Nuclear Waste // *Energies*. – 2022. – Volume 15. – №. 7804. – P. 1-23.
- Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // *Радиоактивные отходы*. – 2020. – № 1 (10). – С. 35 – 55.
- Ahonen L. Korkeakoski P., Tiljander M. et al. Quality Assurance of the Bentonite Material. – Posiva Working Report. Finland, Eurajoki, – 2008. – №33. – 126 с.
- 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. – Volume 12. no. 6. – 3074.
- Belousov P., Semenkova A., Zakusin S. et al. Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite and diatomite // *Minerals*. – 2019. – Volume 9. no. 10 – 625.
- Siroux B. Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling // *Applied Geochemistry* – 2017 – Volume 87. – P. 167 – 175.
- Е. А. Тюпина, А. В. Sazonov, Y. V. Sergeecheva et al. Application of thermally expanded graphite for the cementation of cesium and tritium containing waste oils // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2016. — Vol. 7, no. 2. — P. 196–203.
- Конькова Т.В. Гордиенко М.Г., Алехина М.Б. и др. Синтез силикагелей с контролируемой пористой структурой // *Журнал неорганической химии*. – 2014. – Том 59. – № 11. – С. 1457-1461.
- Неймарк И.Е., Силикагель, его получение, свойства и применение/ И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. // Изд. «Наукова думка», 1973. – 202 с.
- Mostafa M., Ramadan H.E., El-Amir M.A. Sorption and desorption studies of radioiodine onto silver chloride via batch equilibration with its aqueous media // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2015. – Volume 150. – P. 9 – 19.
- Тюпина Е. А., Прядко А. В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2023. – Том 23. – №. 1. – С. 74 – 85.
- Пат. RU 2 346 346 C2. МПК G21F 9/02(2006.01) Сорбент «Физхимин» для улавливания летучих форм радиоактивного иода на основе силикагеля / Кулюхин С.А., Михеев Н.Б., Каменская А.Н. и др. Заявители: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Кулюхин С.А. – № RU2007106920 заявл. 26.02.2007; опубл. 10.09.2008 – 5 с.
- Обручиков А.В., Меркушкин А.О., Закатилова Е.И. Композиционные серебросодержащие иодные сорбенты на основе высокопористой ячеистой керамики // *Стекло и керамика*. – 2016. – №. 7. – С. 6 – 11.
- Коростелев П.П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии. – Москва: Металлургия, 1985. – 320 с.
- А.П. Крешков. Основы аналитической химии. Том 2. – Москва, 1970. – 480 с.

УДК 544.421.032.76: 542.943-92

Соколов П.А., Степанов С.И., Бояринцев А.В.

Окислительное растворение имитатора отработавшего ядерного топлива жидкосолевого реактора в карбонатно-фторидных средах

Соколов Павел Александрович – инженер кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; sopashtet@inbox.ru;

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

Бояринцев Александр Валентинович – 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.

В статье изучено влияние продолжительности перемешивания, температуры, природы карбонатного реагента и массового отношения твердое-жидкость на извлечение урана из имитатора отработавшего ядерного топлива жидкосолевого реактора в водных растворах M_2CO_3 и $MHCO_3$, где M – NH_4^+ или Na^+ . Показана принципиальная возможность полноты извлечения урана из имитатора на основе тетрафторида урана и фторидов продуктов деления в карбонатных средах в окислительных условиях.

Ключевые слова: жидкосолевой реактор, FLiNaK, имитатор, КАРБОФТОРЭКС процесс, карбонатные среды, уран, пероксид водорода, озон.

OXIDATIVE DISSOLUTION OF A SPENT NUCLEAR FUEL SIMULATOR OF A MOLTEN SALT REACTOR IN CARBONATE-FLUORIDE SOLUTIONS

Sokolov P.A., Stepanov S.I., Boyarintsev A.V.

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

The article describes new results on the effect of mixing time, temperature, the type of the carbonate reagent and the solid-to-liquid mass ratio on the extraction of uranium from the surrogate of spent nuclear fuel of a liquid-salt reactor using aqueous solutions of M_2CO_3 and $MHCO_3$, where M is NH_4^+ or Na^+ . The principal possibility of completeness of uranium extraction from a surrogate based on uranium tetrafluoride and fission product fluorides in carbonate media under oxidizing conditions is shown.

Keywords: liquid salt reactor, FLiNaK, surrogate, CARBOFLUOREX process, carbonate solutions, uranium, hydrogen peroxide, ozone.

Введение

В настоящее время проблема переработки ОЯТ в отечественной атомной энергетике приобретает все большие масштабы. Проводимая на протяжении долгих лет политика «отложенных решений» привела к тому, что более 99% отходов хранят в местах их наработки [1].

Одним из наиболее рациональных способов решения поставленной задачи представляется замыкание ядерного топливного цикла путем использования реакторов четвёртого поколения, в частности, жидкосолевых [2]. Потенциально закрытый ядерный топливный цикл (ЗЯТЦ) способен решить проблему ресурсообеспеченности за счет переработки и рециклирования делящихся материалов, а также снизить суммарную радиационную опасность отходов, направляемых на длительное захоронение благодаря процессам трансмутации и сжигания продуктов деления (ПД). Но, с другой стороны, осуществление ЗЯТЦ возможно лишь при наличии необходимой инфраструктуры и достаточного уровня развития радиохимических технологий по переработке.

На текущий момент самым распространённым и единственным промышленным способом переработки ОЯТ является PUREX процесс: переработка топливной композиции ведётся в

азотнокислых средах, а разделение и выделение целевых продуктов производится посредством жидкостной экстракции с использованием три-н-бутилфосфата (ТБФ) в качестве экстрагента [3,4].

В настоящее время различные модификации КАРБЭКС процесса предложены для переработки ОЯТ и различных видов РАО [5]. В частности, КАРБОФТОРЭКС процесс был разработан для переработки фторидного огарка газо-фторидной технологии переработки ОЯТ. Переработка в карбонатно-фторидных средах позволяет эффективно извлекать уран и плутоний из фторидного огарка, представляющего собой фториды урана, плутония и ПД. Это послужило основанием для проведения исследований по извлечению урана из отработавших фторидных расплавов жидкосолевых реакторов.

Целью настоящей работы явилось: оптимизация окислительного растворения имитатора уранового ОЯТ жидкосолевых реакторов в карбонатно-фторидных средах, как начальной стадии КАРБОФТОРЭКС процесса.

Методическая часть

В работе были использованы следующие соединения: UF_4 , Na_2CO_3 , $NaOH$, $(NH_4)_2CO_3$, NaF , $KF \cdot 2H_2O$, NH_4HF_2 квалификации ЧДА, LaF_3 , PrF_3 ,

CeF₃, NaHCO₃, NH₄HCO₃, LiF и 35% H₂O₂ квалификации ХЧ.

Имитатор уранового отработавшего ядерного топлива получали путем спекания шихты при градиентном режиме спекания [6]. Состав шихты перед спеканием – смесь навесок солей UF₄, LaF₃, CeF₃, PrF₃, в массовом соотношении, %: UF₄ : LaF₃ : CeF₃ : PrF₃ = 97,6 : 0,51 : 1,86 : 0,02; а также смесь фторидов лития, натрия и калия, взятых в пропорции



Рис. 1. Внешний вид модельной фторидной композиции.

Концентрацию водных растворов CO₃²⁻ и HCO₃⁻ определяли с помощью потенциометрического титрования в присутствии стеклянного электрода. Концентрацию F⁻ определяли потенциометрическим титрованием в присутствии фторид-селективного электрода. Концентрацию урана в растворе определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо-III на спектрофотометре марки КФК-3-01. Концентрацию РЗЭ в водных растворах определяли при помощи масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой марки XSeries 2 (Thermo Fisher Scientific, США) Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Окислительное растворение имитатора проводили в стеклянной ячейке объемом 50 мл с водяным нагреванием, температура регулировалась с помощью термостата LOIP марки LT-31a, АО «ЛОИП», Россия. Навеску порошка имитатора массой 0,50±0,0001 г, взвешенного на аналитических весах, количественно переносили в сухую ячейку. После этого вносили 25 мл 1,0 М раствора Na₂CO₃, NaHCO₃, (NH₄)₂CO₃ или NH₄HCO₃, при этом массовое соотношение Т:Ж составляло 1:50. Температуру в ячейке поддерживали на уровне 25, 50, 75°C±0,1°C. Перемешивание суспензии осуществляли при помощи магнитной мешалки марки Stegler HS-Pro. Окислитель, перекись водорода, в виде 5М водного раствора добавляли с периодичностью десять минут в количестве 0,1 мл. Перед проведением анализа

30% к 70% по отношению друг к другу. Дополнительно в шихту добавляли NH₄HF₂ в количестве 10 масс.% от общей массы в качестве фторирующего агента. Все фториды, предварительно были высушены при 200°C в вакуумном сушильном шкафу при 0,18 бар. Полученная фторидная композиция, рис. 1, была проанализирована методом РФА, рис. 2.

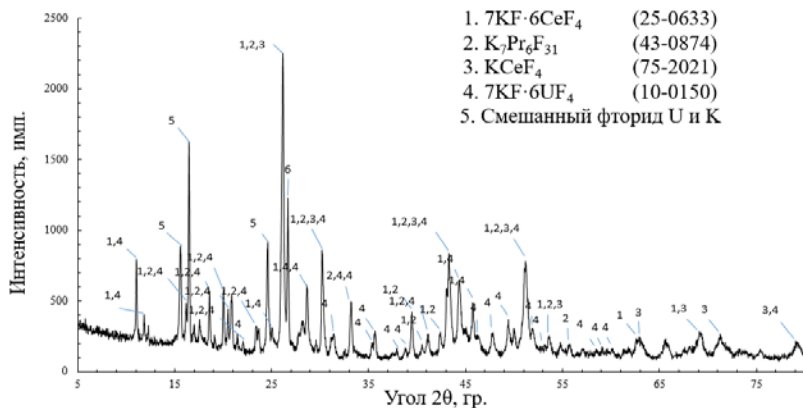


Рис. 2. Дифрактограмма модельной фторидной композиции.

отобранную суспензию центрифугировали в течение 5 мин при 4000 об/мин на центрифуге марки Amtast АМТ-М02. После отбора жидкой пробы, остаток возвращали в ячейку.

Экспериментальная часть

Одним из факторов, влияние которых было изучено в работе, является продолжительность перемешивания и температура. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости продолжительности перемешивания на выделение урана ($\alpha(U)$) из имитатора в карбонатно-фторидный раствор при окислительном растворении имитатора в растворах 1М (NH₄)₂CO₃ и 1М Na₂CO₃ при 25, 50 и 75°C.

В случае растворения имитатора в среде 1М (NH₄)₂CO₃, с ростом температуры от 25°C до 75°C увеличивается $\alpha(U)$ от 73,3% до 95,6%, рис 3(А). При этом скорость достижения максимального значения $\alpha(U)$ сокращается с 30 мин (25°C) до 15 мин (75°C). Кинетические зависимости имеют традиционный вид. Начальный участок кривой (от 0 до 10–20 мин), характеризуется высокой скоростью растворения. Второй участок кривой, характеризуется снижением скорости процесса и выходом на постоянное значение $\alpha(U)$ с повышением времени перемешивания. В среде 1М Na₂CO₃, рис. 3(Б), максимальное значение $\alpha(U)$ составило ~ 80%

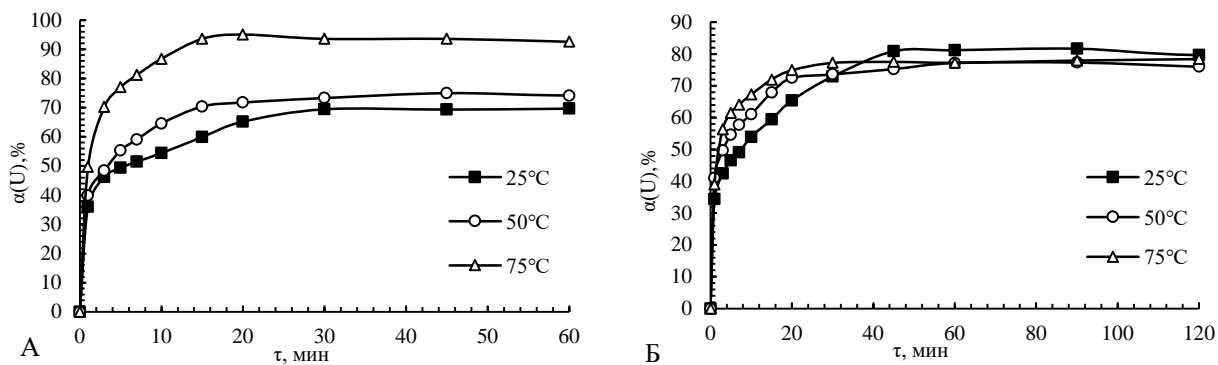


Рис. 3. Влияние времени перемешивания и температуры извлечение урана в раствор при окислительном растворении порошка имитатора в растворе 1М (NH₄)₂CO₃ (А) и 1М Na₂CO₃ (Б) при Т:Ж=1:50 и дробной подаче H₂O₂.

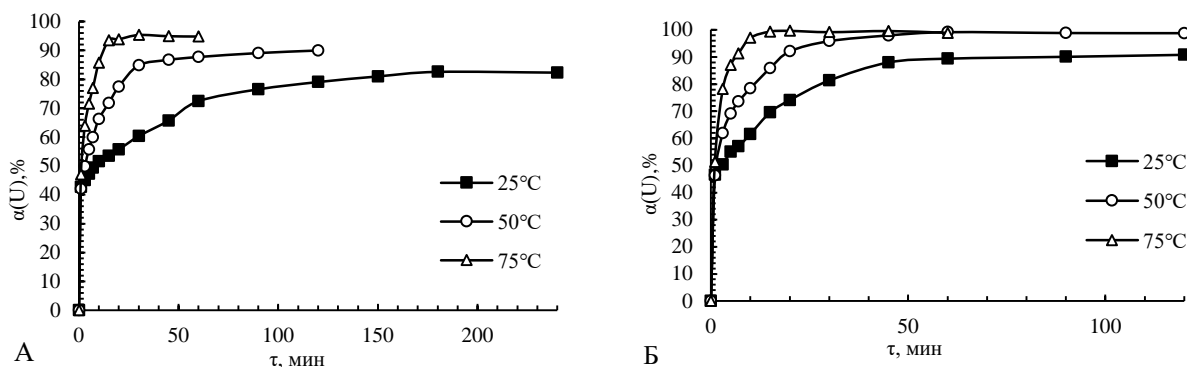


Рис. 4. Влияние времени перемешивания и температуры на извлечение урана в раствор при окислительном растворении порошка имитатора в растворе 1М NH₄HCO₃ (А) и 1М NaHCO₃ (Б) при Т:Ж=1:50 и дробной подаче H₂O₂.

При растворении имитатора в среде 1М NH₄HCO₃, рис. 4(А), значение $\alpha(U)$ повышается с 82,6% до 95,3% при повышении температуры с 25°C до 75°C. При этом время достижения максимального значения $\alpha(U)$ в системе сокращается с 120 мин (25°C) до 15 мин (75°C). В случае растворения имитатора в среде 1М NaHCO₃, значение $\alpha(U)$ повышалось с 92,6% до 99,1% с увеличением температуры с 25°C до 75°C, рис. 4(Б).

В сводной табл. 1 представлены максимальные достигнутые значения $\alpha(U)$ для изученных в работе систем.

Для изучения влияния массового отношения твердое-жидкость (Т:Ж), была выбрана система 1М NaHCO₃ – H₂O₂, в которой были достигнуты наиболее высокие значения $\alpha(U)$. Было установлено, что $\alpha(U)$ снижается с 95% до 25% при повышении Т:Ж с 1:50 до 1:5 в пользу твердой фазы, рис. 5. Необходимо отметить, что в случае Т:Ж равного 1:5–10, через 15 мин перемешивания, происходит образование вторичных осадков урана(VI) ярко-желтого цвета в результате чего концентрация металла в карбонатно-фторидном растворе значительно снижается, а на кинетических кривых, рис. 5, появляется нисходящая ветвь. В случае Т:Ж = 1:5 полноты растворения имитатора достигнуто не было. Твердый остаток содержал как фазу вторичного осадка, так и фазы исходного имитатора, в отличие от случая Т:Ж = 1:10, когда донная фаза после растворения была

однородной и содержала только фазу вторичного осадка.

Таблица 1. Извлечение урана в раствор при окислительном растворении порошка имитатора в карбонатных и бикарбонатных растворах. Условия растворения: Т:Ж=1:50, дробная подача H₂O₂. $\tau_{\text{макс}}$ – время достижения максимального значения $\alpha(U)$.

Среда	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{макс}}, \text{мин}$	$\alpha(U)_{\text{макс}}, \%$
1,0М (NH ₄) ₂ CO ₃	25	30	70
	50	30	74
	75	20	95
1,0М NH ₄ HCO ₃	25	120	80
	50	90	89
	75	30	95
1,0М Na ₂ CO ₃	25	60	80
	50	60	77
	75	30	77
1,0М NaHCO ₃	25	60	90
	50	60	>99
	75	15	>99

В отсутствии окислителя, растворение UF₄ в карбонатных и бикарбонатных средах не протекает. При добавлении в гетерогенную систему H₂O₂,

протекает окисление урана до шестивалентного состояния, и образование хорошо растворимых карбонатных и смешанных пероксо-карбонатных комплексов. В случае дробной подачи H_2O_2 в карбонатную суспензию, наблюдается постепенное изменение окраски жидкой фазы. В начальный период времени жидкая фаза окрашивается в светло-зеленый цвет, свидетельствующий об окислении урана и переходе его в раствор в виде карбонатных комплексов. При дальнейшем добавлении новых порций H_2O_2 , жидкая фаза постепенно изменяет окраску до желтой, затем до оранжевой, и наконец, до кирпично-красной, что указывает на образование смешанных пероксо-карбонатных соединений уранила. Кирпично-красная окраска жидкой фазы после растворения твердой фазы сохраняется в течение нескольких суток. При длительном отстаивании раствора, интенсивность его окраски медленно снижается, а раствор приобретает зелено-желтый цвет. Это указывает на то, что в отсутствие избытка свободного H_2O_2 в карбонатно-фторидном растворе, протекает постепенное разрушение смешанных пероксо-карбонатных комплексов уранила с образованием карбонатных, и/или смешанных карбонатно-фторидных комплексных анионов.

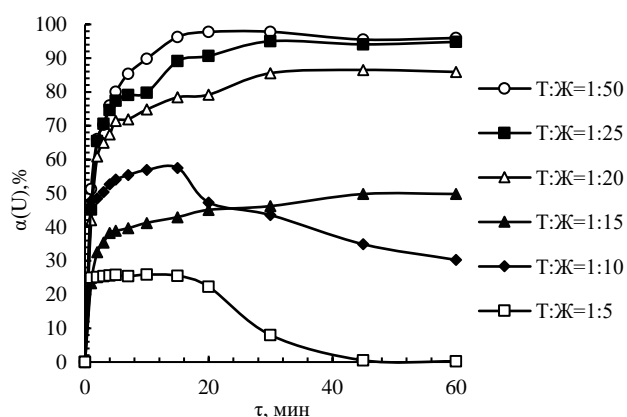


Рис. 5. Влияние T:Ж на извлечение урана в раствор при окислительном растворении порошка имитатора в 1М $NaHCO_3$ растворе при $75^\circ C$ и дробной подаче H_2O_2 .

В качестве альтернативного водным растворам H_2O_2 окислителя, для использования в процессе окислительного растворения ОЯТ в карбонатных или бикарбонатных средах, может быть газообразный озон. При озонировании карбонатной суспензии имитатора, при прочих равных условиях (1М

$NaHCO_3$, T:Ж = 1:50, $75^\circ C$), полнота извлечения урана в раствор была достигнута за 10–15 мин.

Заключение

Проведенные исследования показали возможность использования карбонатных и бикарбонатных сред для выделения урана из имитатора отработавшего фторидного расплава жидкосолевого реактора.

В работе рассмотрены кинетические зависимости процесса растворения модельной фторидной композиции в водных растворах содержащих 1,0М $M_2CO_3/MHCO_3$, где M – Na^+ , NH_4^+ в условиях дробной подачи H_2O_2 при различных температурах и T:Ж. Установлено, что увеличение температуры с $25^\circ C$ до $75^\circ C$, приводит к повышению извлечения урана в раствор с 60% до >99% и сокращению продолжительности процесса с 45 до 15 минут. Гидрокарбонат натрия выбран в качестве оптимальной среды для растворения имитатора ОЯТ ЖСР на основе фторидов лития, натрия и калия. Показано, что полнота и скорость извлечения урана из имитатора ОЯТ ЖСР на основе FLiNaK увеличивается с повышением соотношения T:Ж в пользу жидкой фазы. Отмечено, что уменьшение T:Ж в пользу твердой фазы сопровождается образованием вторичных осадков уранила.

Продемонстрирована высокая эффективность озона в процессе растворения имитатора ОЯТ ЖСР на основе FLiNaK в бикарбонатных средах, что позволяет рассматривать этот окислитель в качестве альтернативы водным растворам пероксида водорода.

Список литературы

1. Гагаринский А.Ю. Обращение с РАО в ядерно-энергетической стратегии России // Энергия: экономика, техника, экология. 2014. № 7. С. 2–8.
2. Яковлев Р.М., Обухова И.А. На пути к безопасной ядерной энергетике // Биосфера. 2017. № 2. С. 123–135.
3. Nash K.L., Nilsson M. Introduction to the reprocessing and recycling of spent nuclear fuels // Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel / Edited by Taylor R. 2015. P. 3–25.
4. Simpson M.F., Law J.D. Nuclear Fuel, Reprocessing of // Nuclear Energy. 2012. P. 153–173.
5. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады АН. 2008. 423(1). С. 69–71.
6. Zong G., Chen B., Zhang L., et. al. Preparation of FLiNaK molten salt // Nuclear Techniques. 2014. 5 (37). P.

УДК 543.62; 543.054; 543.068.52; 546.79

Рыженкова М.А., Тюпина Е.А., Захарченко Е.А.

Изучение возможности использования прямого ввода углеродных наноматериалов в плазму для определения РЗЭ, U и Th методом МС-ИСП

Рыженкова Мария Александровна – студентка 5-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиозкологии; fliway.mr@gmail.com.

Тюпина Екатерина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиозкологии.

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

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

Захарченко Елена Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН

Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, 19.

Определена сорбционная способность углеродных наноматериалов (окисленных нанотрубок, оксида графена, наноалмазов и окисленного мезопористого углерода) в растворах сложного состава, содержащих микроколичества U, Th и РЗЭ. Методом динамического светорассеяния исследовано поведение суспензий УНМ в различных средах. Предложены материалы для прямого ввода в плазму при определении РЗЭ, U и Th методом МС-ИСП: окисленные нанотрубки и наноалмазы. Установлена удовлетворительная воспроизводимость результатов определения РЗЭ, U и Th при прямом введении суспензий в ИСП.

Ключевые слова: окисленные углеродные наноматериалы, нанотрубки, наноалмазы, мезопористый углерод, оксид графена, актиниды, РЗЭ, сорбция, анализ, МС-ИСП, суспензии, размер частиц, дзета-потенциал,

STUDY THE POSSIBILITY TO USE A DIRECT INJECTION OF CARBON NANOMATERIALS INTO PLASMA FOR THE ICP-MS DETERMINATION OF REE, U AND Th

Ryzhenkova M.A.¹, Tyupina E.A.¹, Zakharchenko E.A.²

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

² V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, Russian Federation

The sorption capacity of oxidized carbon nanotubes, graphene oxide, nanodiamonds and oxidized mesoporous carbon in complex solutions containing micro quantities of U, Th and REE has been determined. The behavior of their suspension in various media was investigated by dynamic light scattering method. Materials for direct injection into plasma are proposed: oxidized nanotubes and nanodiamonds. It was found satisfactory reproducibility of REE, U and Th determination by the ICP-MS with direct injection of their suspensions into plasma.

Key words: oxidized carbon nanomaterials, nanotubes, nanodiamonds, mesoporous carbon, graphene oxide, actinides, REE, sorption, analysis, ICP-MS, suspensions, particles size, zeta potential

Введение

Одной из наиболее сложных задач радиохимии и аналитической химии является определение ультраследовых концентраций редкоземельных элементов (РЗЭ), U и Th в различных объектах. Возможным решением данной задачи является использование современных инструментальных методов, например метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), и включение в схемы анализа процедуры предварительного сорбционного концентрирования, которое обеспечивает высокие коэффициенты концентрирования и хорошо сочетается с МС-ИСП.

Существуют различные способы сочетания сорбционных методов с инструментальными методами определения, такие как десорбция, разложение сорбента кислотами и, в том числе, техника введения аналита в виде суспензии непосредственно в источник ионизации [1]. Данный способ малоизучен, однако имеет ряд преимуществ, основным из которых является упрощение пробоподготовки, что снижает вероятность внесения загрязнений и потерь аналитов и, следовательно, появления ошибок при определении.

Использование в качестве сорбентов углеродных наноматериалов (УНМ) перспективно для реализации подобного подхода. УНМ характеризуются высокой сорбционной активностью по отношению РЗЭ, актинидам и тяжелым металлам в водных растворах, образуют в растворах устойчивые суспензии, особенно при использовании окисленных форм УНМ. и при этом хорошо сгорают в плазме Среди окисленных форм большой интерес вызывают окисленные углеродные нанотрубки (УНТ), наноалмазы (НА), мезопористые материалы, оксид графена [2-4]. Использование суспензий для анализа требует получение информации об их концентрациях, размере частиц и распределении частиц по размерам. Особые требования предъявляются к устойчивости суспензий во времени, от которой в значительной степени зависит воспроизводимость результатов определения.

Целью данной работы является оценка возможности использования прямого ввода сорбентов в плазму для определения РЗЭ, U и Th методом МС-ИСП на основе данных по сорбционной способности УНМ.

Экспериментальная часть

Для сорбции использовали многокомпонентные растворы (pH 2): Er, Sm, Th, Ce, Eu, Nb, La, Dy, Gd, Mn, Be, V, Zr, Al, Sr, Ba, U; 0,1 мг/л по каждому элементу, которые готовили из одноэлементных стандартных растворов (1000 мг/л) для масс-спектрометрии в 2% HNO₃ (Merck) путем их

последовательного разбавления бидистиллированной водой с добавлением раствора трис-буфера.

Углеродные нанотрубки, мезопористый углерод и оксид графена получены в ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов), наноалмазы – в СКТБ Технолог (Санкт-Петербург), синтез окисленных материалов проводили в ГЕОХИ РАН. Характеристики материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых сорбентов

Обозначение	Характеристики углеродных наноматериалов
G-183	Углеродные нанотрубки (УНТ) с цилиндрической ориентацией слоев ($d_{\text{вн}}$ 8–15 нм), короткие, очищенные от катализатора в HCl
G-183 _{ок, H₂SO₄+HNO₃}	УНТ, окисленные H ₂ SO ₄ +HNO ₃ (1:1), 4 ч, 75-90°C
G-183 _{ок, HNO₃}	УНТ, окисленные HNO ₃ , 8 ч, 95-105°C,
ОГ	Оксид графена – продукт глубокого окисления графита (углерод – 60%; кислородные группы – около 40%)
МПМ	Мезопористый углерод (МПМ) – композит с оксидом графена (16%)
МПМ _{ок, HNO₃}	МПМ, окисленный HNO ₃ , 4 ч, 75-90 °C
ТАН	Наноалмазы детонационного синтеза (НА), степень чистоты более 99,9%
ТАН _{ок, H₂SO₄+HNO₃}	НА, окисленные H ₂ SO ₄ +HNO ₃ (3:1), 6 ч

Суспензии УНМ для исследования (0,003-0,25 мг/мл) готовили из сухих сорбентов путем их последовательного разбавления в воде, в растворах 0,25% (pH 2); 0,5%; 1%; 2%; 4% HNO₃. Непосредственно перед измерениями суспензии диспергировали в УЗ-диспергаторе в течение 1 или 3 минут. Сорбционное извлечение проводили в растворах 0,25% HNO₃ (pH 2) в статическом режиме. Объем раствора: 10 мл (1,5 мл для ТАН_{ок, H₂SO₄+HNO₃}), $V/m = 500$ мл/г. Время контакта 60 мин. После сорбции 1,5 мл суспензии центрифугировали в течение 1 часа, на анализ отбирали аликвоту 0,5 мл жидкости над сорбентом, разбавляли 2% HNO₃ в 5 раз и проводили определение элементов методом МС-ИСП (X Series II, Thermo Fisher Scientific, США). При анализе суспензий УНМ использовали суспензии с концентрацией 0,005-0,170 мг/мл в 0,25% HNO₃ (pH 2). Средний размер частиц определяли на лазерном дифракционном измерителе Malvern 3600.

Результаты и обсуждение

Результаты определения сорбционной способности УНМ по отношению к РЗЭ, U и Th в 0,25% HNO₃ (pH 2) представлены на рисунке 1. Исследование показало, что сорбенты G-183_{ок, HNO₃} и МПМ_{ок, HNO₃} извлекают РЗЭ, U и Th более чем на 90%.

Менее эффективны углеродные нанотрубки G-183_{ок, H₂SO₄+HNO₃} и оксид графена, сорбция РЗЭ и Th которыми составляет 80-90%, а U – 55-70%. Сорбент ТАН_{ок, H₂SO₄+HNO₃} характеризуется только высокой эффективностью извлечения Th, тогда как степень извлечения U составляет только 65%, а извлечение РЗЭ сорбентом не наблюдается. Проведена оценка среднего размера частиц в суспензиях УНМ (табл.2) методом динамического рассеяния света.

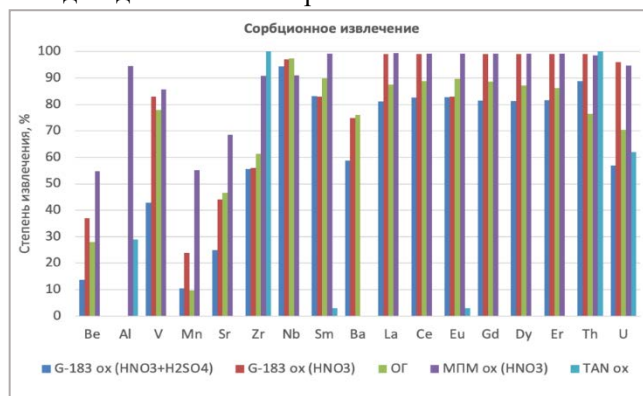
Рис.1. Степени извлечения элементов в 0,25% HNO₃ (pH 2) различными УНМ ($V/m = 500$ мл/г, $t = 60$ мин)

Таблица 2. Средний размер частиц (нм) в фракциях суспензий УНМ в различных средах. (концентрации УНМ в суспензиях 0,003 мг/мл)

Сорбент	Среда в суспензии			
	H ₂ O	0,25% HNO ₃ (pH 2)	0,5% HNO ₃	2% HNO ₃
G-183	352	н.о.	н.о.	4996
G-183 _{ок, H₂SO₄+HNO₃}	236	324	807	1038
G-183 _{ок, HNO₃}	275	Очень большие агрегаты. Измерить размер не удалось		
МПМ	486	н.о.	н.о.	486
МПМ _{ок, HNO₃}	516	н.о.	н.о.	660
ТАН	295	н.о.	н.о.	1245
ТАН _{ок, H₂SO₄+HNO₃}	247	400	н.о.	1012
ОГ	678	н.о.	н.о.	4987

Установлено, что при увеличении кислотности среды образуются агрегаты частиц более крупного размера. Окисление УНТ и НА способствует уменьшению среднего размера частиц. Фракции частиц с наименьшим размером обнаружены в водных суспензиях: для нанотрубок G-183_{ок}, H₂SO₄+HNO₃ средний размер частиц составляет 236 нм, для нанотрубок G-183_{ок}, HNO₃ – 275 нм, для наноалмазов TАН_{ок}, H₂SO₄+HNO₃ – 247 нм. Оксид графена и мезопористый углерод образуют в суспензиях наиболее крупные агрегаты частиц и не пригодны для введения в плазму. Установлено также, что наиболее устойчивые суспензии (по результатам измерений дзета-потенциала) образуют как в водной среде, так и в 0,25% HNO₃ (pH 2) сорбенты G-183_{ок}, H₂SO₄+HNO₃, TАН_{ок}, H₂SO₄+HNO₃ и TАН.

На основании данных таблицы 2 выбраны УНМ с наименьшим средним размером частиц для введения в источник ионизации: G-183_{ок}, H₂SO₄+HNO₃ и TАН_{ок},

H₂SO₄+HNO₃. Выбраны условия подготовки суспензий: вода или 0,25% HNO₃ (pH 2) и УЗ-обработка суспензий непосредственно перед измерением в течение 3 минут.

Для суспензий сорбентов G-183_{ок}, H₂SO₄+HNO₃ и TАН_{ок}, H₂SO₄+HNO₃ оценена чистота «холостых проб» Установлено, что «холостые пробы» не загрязнены целевыми анализируемыми элементами: PЗЭ, U и Th, однако в них присутствуют Mo, Al и Ti, которые не влияют на определение целевых аналитов. Установлена возможность введения в плазму суспензий с концентрациями 0,005 – 0,2 мг/мл.

На примере анализа суспензий TАН_{ок}, H₂SO₄+HNO₃ в многокомпонентных растворах с концентрациями по элементам от 5,00 до 6,50 мкг/л показана удовлетворительная воспроизводимость результатов определения PЗЭ, U и Th при прямом введении суспензий в ИСП (табл. 3).

Таблица 3. Результаты определения содержаний PЗЭ, урана и тория (С, мкг/л) в суспензиях окисленных наноалмазов в 0,25% HNO₃ (pH 2) при различном разбавлении

Эл-т	Концентрация TАН _{ок} , H ₂ SO ₄ +HNO ₃ в суспензии, мг/мл				C _{ср}	S (ст. откл.)	Sr (относ. ст. откл.)	V (дисперсия)
	0,008 (разб. в 20 раз)	0,017 (разб. в 10 раз)	0,030 (разб. в 5 раз)	0,170 (исх. сусп-я)				
Sm	5,47	5,28	5,41	5,30	5,37	0,10	0,02	0,01
Ce	6,36	6,01	5,80	5,63	5,95	0,32	0,05	0,1
Eu	5,28	5,46	5,45	5,36	5,39	0,08	0,02	0,01
Dy	5,31	5,59	5,55	5,39	5,46	0,13	0,02	0,02
Th	5,16	5,27	5,39	5,30	5,27	0,11	0,02	0,01
U	6,18	5,85	5,87	5,85	5,94	0,16	0,03	0,03

Проанализированы суспензии нанотрубок G-183_{ок}, H₂SO₄+HNO₃, содержащие (мг/г): PЗЭ – 38,8-43,6, U – 27,7 и Th – 43,8. Выявлено, что несмотря на достаточно хорошую воспроизводимость результатов определения элементов в суспензиях, их точность недостаточно высока. Это может быть связано с не полным сгоранием УНТ в плазме. Наиболее правильно оценено содержание тория: 39,5 ± 5,71 мкг/г.

Заключение

На основании данных по физико-химическим свойствам суспензий УНМ и их сорбционной способности установлена возможность использования суспензий окисленных наноалмазов и окисленных углеродных нанотрубок для прямого введения в плазму при определении PЗЭ, урана и тория методом МС-ИСП.

Работа выполнена в рамках Госзадания ГЕОХИ РАН

Список литературы

- Mitev D., Townsend A., Paull B., Nesterenko P. Screening of elemental impurities in commercial detonation nanodiamond using sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J Mater Sci*. 2014. **49**, 3573–3591
- Захарченко Е.А., Жилкина А.В. Догадкин Д.Н. и др. Углеродные наноматериалы для концентрирования ультранизких количеств редкоземельных элементов// Материалы IV Международной научно-практической конференции GRS-2021. Тамбов, 6-8 октября 2021 года. С.27-30.
- Новичкова А.А., Захарченко Е.А., Тюпина Е.А. Концентрирование урана новыми сорбционными материалами на основе углеродных нанотрубок "Таунит". *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. 26. № 6 (135). С. 88-91.
- Родионова А.А., Захарченко Е.А., Тюпина Е.А. Изучение возможности использования оксида графена для твердофазного выделения радионуклидов из азотнокислых растворов// *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. Т. 29. № 6 (165). С. 13-14.

УДК: 546.73 : 544.726

Тарганов И.Е., Буинцева Е.А., Солодовников М.А., Трошкина И.Д.

Сорбционное извлечение кобальта при комплексной переработке отходов ренийсодержащих суперсплавов

Тарганов Игорь Евгеньевич – аспирант 3-го года обучения кафедры ТРЭН

Буинцева Елизавета Александровна – студент 6-го курса кафедры ТРЭН

Трошкина Ирина Дмитриевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры ТРЭН

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9.

Targanov.igor@yandex.ru

В статье оценивается возможность сорбционного извлечения кобальта анионитами при комплексной переработке отходов ренийсодержащих суперсплавов второго поколения в растворах соляной кислоты. Установлено, что наибольшее значение сорбционной емкости анионитов наблюдается при сорбции кобальта в растворе соляной кислоты с концентрацией 4М.

Ключевые слова: кобальт, суперсплав, аниониты, хлоридные растворы**Sorption of cobalt from solutions simulating solutions of complex processing of rhenium-containing superalloy waste**

Targanov I.E., Buintseva E.A., Troshkina I.D.

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

The article evaluates the possibility of sorption extraction of cobalt by anion exchangers in the complex processing of second-generation rhenium-containing superalloy wastes in hydrochloric acid solutions. It has been established that the highest value of the sorption capacity of anion exchangers is observed during the sorption of cobalt in a solution of hydrochloric acid with a concentration of 4M.

Keywords: cobalt, superalloy, anion exchangers, chloride solutions.**Введение**

Термин «суперсплавы» широко применяется инженерами и металлургами для обозначения группы сплавов, предназначенных для работы при высоких температурах. Эти сплавы могут выдерживать воздействие температур, достигающих 1200 °С – температур близких к значению температуры плавления материала. В частности, суперсплавы должны проявлять стойкость к растяжению и усталости в сочетании с коррозионной стойкостью и стойкостью к окислению [1].

Суперсплавы находят применение в двигателях самолетов и космических аппаратов, турбинах для выработки электроэнергии, судовых двигательных турбинах и т.д. Наибольшее свое распространение получили суперсплавы на основе никеля, в которых вторым по массовой доле элементом является кобальт.

Кобальт находит свое применение во многих высоких технологиях. Важным сектором его потребления исторически было производство суперсплавов, в настоящее время крупнейшее потребление кобальта отмечается при производстве аккумуляторов, с долей потребления близкой к 46 % в 2017 г. [2]. Другими важными областями применения кобальта являются катализаторы, пигменты, магниты и специальные стали.

Ежегодно растущая мировая добыча кобальта – ценного для современных технологий металла (рис. 1), должна обеспечивать переход от углеродной энергетики к возобновляемой, поскольку возобновляемая энергетика требует большего

количества устройств, применяемых для накопления и передачи электрической энергии.

**Рисунок 1.** Мировая добыча кобальта.

Все более жесткие требования, предъявляемые к выбросам, производимыми транспортными средствами в перспективе приведут к замещению транспорта, оборудованного двигателями внутреннего сгорания на электрический транспорт, так называемые электромобили. Современные электромобили оборудованы литий-ионными аккумуляторными батареями, в составе которых кобальт используется в качестве катодного материала. Легковой электромобиль содержит около 25 кг кобальта в пересчете на металл. В 2022 г автомобильная промышленность впервые стала лидером по потреблению кобальта, использовав ~ 59000 тонн этого ценного металла [3].

Экономика замкнутого цикла подразумевает переработку и рециклинг ценных и дефицитных материалов, что в свою очередь требует создания и оптимизации уже существующих технологий переработки вторичного сырья.

Переработка отходов ренийсодержащих суперсплавов может быть осуществлена как пирометаллургическими, так и гидрометаллургическими методами [4]. Как правило, переработка отходов ренийсодержащих суперсплавов заключается в извлечении рения – одного из самых редких и дорогостоящих элементов в составе суперсплавов. Комплексная переработка отходов ренийсодержащих суперсплавов может подразумевать гидрометаллургический передел, включающий перевод металлов, в том числе и рения в раствор методом анодного растворения кусковых отходов, последующей экстракцией рения и осаждением никель-кобальтового концентрата [5] или выщелачиванием рения и других цветных металлов из шлифотходов (отходов механической обработки готовых изделий) «царской водкой» с ультразвуковым озвучиванием и дробным осаждением сначала Al, Cr – концентрата, затем Ni,

Co – концентрата, и дальнейшей переработкой раствора, содержащего перренат натрия в своем составе [6].

Разделение никеля и кобальта – близких по своим физико-химическим свойствам элементов благодаря схожим электронным конфигурациям атомов, является сложной задачей. В работах [7, 8] представлена возможность разделения никеля и кобальта в серноокислых средах методом экстракции с помощью (2,4,4-триметилпентил) фосфиновой кислоты (Суапех-272) и диалкилфосфиновой кислоты (INET-3). Склонность кобальта к образованию анионных комплексных соединений в хлоридных средах может быть использована для его извлечения и отделения от никеля с применением мембранных [9] и экстракционных [10] технологий.

Цель настоящей работы – оценка возможности сорбционного извлечения кобальта анионитами из модельных солянокислых растворов, имитирующих растворы комплексной переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов.

В работе были использованы гелевые и макропористые иониты, их свойства представлены в табл.1.

Таблица 1. Некоторые свойства используемых сорбентов.

Сорбент	Тип анионита	Дисперсность рабочей фракции, мм	ПОЕ по хлорид-иону, мг-экв/г, не менее
Lewatit MP 800	Сильноосновный	0,6–0,7	1,0
Purolite A500U		0,3–1,2	1,2
АМП		0,8–2,0	3,1
Lewatit K 6367		0,8–1,2	1,4
Indion 830		0,315–1,25	0,8
Indion GS 400		0,3–1,2	–
Token 850		0,55–0,65	1,2
Ambersep 920U		0,6–0,8	1,25
Lewatit M 800		0,65–0,75	1,2
Purolite A600		0,3–1,2	1,4
Axionit VPA G.2.4		0,8–2,0	4,0
АМ-2Б	Среднеосновный	0,8–2,5	3,3
Token 400	Слабоосновный	0,315–1,250	1,6
Indion 850		0,32–1,25	1,5

Для выбора материалов с наибольшим значением сорбционной емкости был проведен эксперимент по сорбции кобальта из модельного солянокислого раствора $C(\text{Co}) = 5 \text{ г/л}$, $C(\text{HCl}) = 4 \text{ М}$ при температуре $-70 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение фаз сорбент (г) : раствор (мл) составило $-1 : 15$, время проведения эксперимента – 2 ч. Из данных, представленных на рис. 2, видно, что наибольшая сорбционная емкость по кобальту наблюдается при использовании анионитов в ряду: Axionit VPA G.2.4 > Indion 850 > Lewatit MP 800.

Одним из важнейших параметров, влияющих на образование анионных координационных соединений кобальта, является концентрация хлорид-иона в растворе. С целью оптимизации сорбционного извлечения кобальта было исследовано влияние концентрации соляной кислоты на сорбционную емкость анионитов, проявивших наибольшую

емкость при извлечении кобальта из модельного раствора в аналогичных условиях.

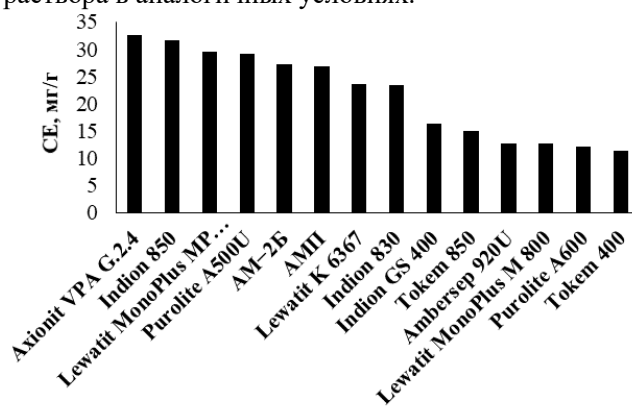


Рисунок 2. Сорбционная емкость анионитов по кобальту.

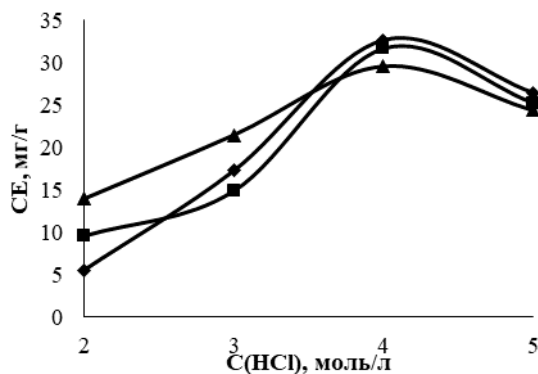


Рисунок 3. Влияние концентрации соляной кислоты на сорбционную емкость анионитов по кобальту.

■ – Indion 850, ◆ - Lewatit MP 800, ▲ - Axionit VPA G2.4

Наибольшую сорбционную емкость, выбранные ранее аниониты проявляют в 4М растворе соляной кислоты (рис. 3).

Таким образом, установлено, то наибольшая сорбционная емкость по кобальту наблюдается при использовании анионитов: гелевого Axionit VPA G2.4 и макропористового Indion 850.

Список литературы

[1] Nowotnik A. Nickel-Based Superalloys. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02574-1>.

[2] Petavratzi E., Gunn A.G., Kresse C. Cobalt. BGS Commodity Review. British Geological Survey. 2019. 72 p. Available at: <https://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/search/home.html>.

[3] Cobalt Institute. Batteries & Electric Vehicles <<https://www.cobaltinstitute.org/essential-cobalt-2/powering-the-green-economy/batteries-electric-vehicles/>>

[4] Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения. М.: РИОР: ИНФРА-М, 2014.

[5] Агапова Л.Я., Кенжалиев Б.К., Абишева З.С. Получение никель-кобальтового концентрата из отходов жаропрочных никелевых сплавов // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9, № 2-2. – С. 798-803.

<https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.798-803>.

[6] Mamo S., Elie M., Baron M., Simons A., Gonzalez-Rodriguez J. Leaching kinetics, separation, and recovery of rhenium and component metals from CMSX-4 superalloys using hydrometallurgical processes. *Separation and Purification Technology*. 2019. № 212 pp. 150–160.

<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.11.023>.

[7] Fu J., Xu W., Yu F., Wang H., Wang J. Evaluation of an unsymmetrical dialkylphosphinic acid INET-3 for cobalt and nickel extraction and separation from sulfate solutions // *Minerals Engineering*. 2020. Vol. 156, 106499. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106499>.

[8] Vaughan J., Dieters C., Fu W., Byrne K. Properties of Lewatit® TP272, a commercial solvent impregnated cation exchange resin for cobalt recovery // *Minerals Engineering*. 2016. Vol. 88, pp. 2-8. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.07.005>.

[9] Zante G., Boltoeva M., Masmoudi A., Barillon R., Trébouet D. Selective separation of cobalt and nickel using a stable supported ionic liquid membrane // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 252, 117477. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117477>.

[10] Патент РФ 2005126931/02, 25.08.2005. Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Багрова Е.Г., Калинин В.Т., Голов А.Н., Демидов К.А., Хомченко О.А., Шелестов Н.А. Способ извлечения кобальта из хлоридных растворов, содержащих никель и примесные металлы//Патент России № 2293129.2007. Бюл. № 4.

УДК 621.039.7

Фокин Д.А., Покальчук В.С., Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В., Меркушкин А.О.

Сравнительная эффективность улавливания радиоиода активированными углями, импрегнированными иодидами щелочноземельных металлов совместно с триэтилендиамином

Фокин Дмитрий Андреевич – студент 5-го курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; e-mail: dimanfda@gmail.com

Покальчук Вероника Сергеевна – аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: polalchuk.v.s@muctr.ru ;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: magomedbekov.e.p@muctr.ru;

Обручиков Александр Валерьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: alexobruch@mail.ru;

Меркушкин Алексей Олегович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: polaz@mail.ru;

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

В работе проведено сравнение сорбционной способности иодселективных сорбентов на основе активированного угля АГ-3, импрегнированного иодидами Ba, Ca, Sr совместно с триэтилендиамином. Испытания проведены с меченым изотопом I-131 иодистым метилом. Получены значения степени очистки иодистого метила на синтезированных сорбентах, указывающие на схожие сорбционные способности образцов с комбинированным импрегнантом.

Ключевые слова: радиоактивный метилиоди; иод-131; импрегнированный активированный уголь; газообразные радиоактивные отходы, иодиды щелочноземельных металлов, триэтилендиамин.

COMPARATIVE EFFICIENCY OF RADIOIODINE CAPTURE BY ACTIVATED CHARCOALS IMPREGNATED ALKALINE-EARTH METAL IODIDES TOGETHER WITH TRIETHYLENEDIAMINE

Fokin D.A., Pokalchuk V.S., Obruchikov A.V., Merkuskin A.O., Magomedbekov E.P.

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

The article compares sorption capacity of iodine-active sorbents based on activated charcoal AG-3, impregnated by Ba, Ca, Sr iodides together with triethylenediamine. Experimental tests were carried out with methyl iodide labeled isotope I-131. Values of the purification degree of methyl iodide for synthesized sorbents are obtained, indicating similar sorption capacity of samples with combined impregnation.

Keywords: radioactive methyl iodine; iodine-131; impregnated activated charcoal; gaseous radioactive waste, alkaline-earth metal iodides, triethylenediamine.

Введение

При работе АЭС в штатном режиме образуются ряд продуктов деления ядерного топлива, среди которых особое значение занимают изотопы иода, способные к образованию летучих соединений. Одним из них является иодистый метил CH_3I [1-3] – соединение, представляющее наибольшие трудности при локализации радиоактивных химических форм иода. Известны различные способы локализации радиоиода [4-5] Для его улавливания на АЭС широкое применение нашли активированные угли. Основным преимуществом данного сорбента является его низкая стоимость, развитая микропористая поверхность и высокие сорбционные характеристики [6-7]. Однако в эксплуатационных условиях (при температуре 30°C и относительной влажности 95%) коэффициент очистки метилиодида значительно снижается из-за конкурентной адсорбции паров воды с CH_3I за активные адсорбционные центры.

По этой причине с целью повышения сродства сорбента к радионуклидам, активированный уголь импрегнируют различными химическими реагентами, такими как: иодиды металлов, соединения серебра,

третичные амины (триэтилендиамин, гексаметилентетрамин). Недавние исследования [8] показали, что при совместном импрегнировании угольных сорбентов иодидом бария и триэтилендиамином (ТЭДА) наблюдается синергентное увеличение сорбционной ёмкости более чем в 2 раза при практически такой же эффективности. Это явление предположительно связано с образованием комплексного соединения при взаимодействии иодида металла с ТЭДА и его сложной структурой. Подобный комплекс был получен при реакции триэтилендиамина с иодидом меди [9]. Образовавшееся вещество имеет пористую цеолитоподобную структуру, что, вероятно, способствует улучшению взаимодействия иодистого метила с импрегнантом.

Кроме того, существует проблема возгонки третичных аминов с поверхности сорбента при высоких температурах, связанная с повышенной летучестью данных веществ. Данная проблема, возможно, так же будет решена за счёт образования более устойчивого специфического комплекса триэтилендиамина с иодидом металла.

Задачами настоящего исследования были: приготовить партии сорбентов на основе активированного угля АГ-3, содержащих йодид щелочноземельного металла и ТЭДА в мольном отношении 1:1; провести испытание полученных образцов на контрольно-исследовательском стенде йодных сорбентов с меченым изотопом йода-131 метилиодидом; рассчитать эффективность очистки газового потока от радиоиода полученными сорбентами.

Методика работы

Для проведения испытаний был выбран активированный уголь марки АГ-3 (ЭНПО «Неорганика») на каменноугольной основе, применяемый для очистки водных и газовых сред. Импрегнирование активированного угля было предложено провести методом пропитывания сорбента водным раствором с последующим выпариванием. Для этого навески ТЭДА и йодида щелочноземельного металла растворяли в минимальном количестве воды, полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до необходимого объёма и заливали в ёмкости с активированным углём. Уголь пропитывали раствором в течении суток, а затем сушили при температуре 60-65°C до воздушно-сухого состояния, соответствующего насыпной плотности полученных образцов угля 0,58-0,59 г/см³. Импрегнирование проводили с расчётом массовой концентрации йодида металла до 1% в мольном соотношении с ТЭДА 1:1 (табл. 1).

Таблица 1. Состав полученных сорбентов

№ образца	Массовая доля импреганта	Мольные соотношения
1	АГ-3 1% CaI ₂ ·4H ₂ O + 0.3% ТЭДА	1 : 1
2	АГ-3 1% BaI ₂ ·H ₂ O + 0.3% ТЭДА	1 : 1
3	АГ-3 1% SrI ₂ ·2H ₂ O + 0.3% ТЭДА	1 : 1
4	АГ-3 1% BaI ₂ ·H ₂ O	-
5	АГ-3 0.3% ТЭДА	-

Изучение сорбционной способности полученных сорбентов было проведено на контрольно-исследовательском йодном стенде, подробное описание которого представлено в работах [7, 10-11]. Условия испытания были следующие: температура 30°C, относительная влажности газового потока 20% и объёмный расход воздух 5 л/мин. Сорбцию метилиодида проводили с периодическими замерами активности накопленного CH₃¹³¹I через каждые определённые промежутки времени (20-30 мин). Радиометрию полученных образцов проводили на сцинтилляционном (ТИ) гамма-спектрометре «Мультирад-гамма». Массовую концентрацию метилиодида в газовом потоке поддерживали на уровне 10-13 мг/м³. Полученные значения скорости счёта пересчитывали на массу метилиодида в секции. Для этого заранее готовили несколько эталонных

образцов, представляющих собой навески гранулированного сорбента, в которые вносили известный объём меченного йодистого метила (10 мкл). По скорости счёта эталона I_e рассчитывали коэффициент счёта K_c (1), позволяющей перевести активность сорбента на массу m_I поглощённого йодистого метила (2).

$$K_c = \rho V I_e \quad (1)$$

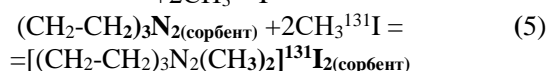
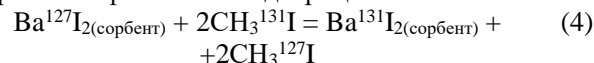
$$m_I = K_c I_s, \quad (2)$$

где ρ – плотность метилиодида (при t=20°C), г/см³; V – объём метилиодида в эталоне, см³; I_s – скорость счёта исследуемого сорбента, имп·с⁻¹.

Критерием сравнения сорбционной способности являлась степень очистки E , рассчитываемая по следующей формуле: $E = \frac{I_s}{I_s + I_{bth}}$, где I_{bth} – скорость счёта проскока, имп·с⁻¹.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что сорбенты, импрегнированные йодидами Ca, Sr, Ba совместно с ТЭДА показывают практически идентичную сорбционную способность. Как известно, изотопный обмен (4), за счёт которого и происходит улавливание I-131 на сорбенте с йодидом бария, происходит медленнее, чем реакция химического взаимодействия (5) йодистого метила с ТЭДА, тем не менее сорбенты, на которые отдельно наносили йодид бария и триэтилендиамин, также достаточно близки между собой по способности улавливать радиоид. В виду того, что мольное количество импреганта в них было в два раза меньше, соответствующие им кинетические кривые имеют более пологий вид. Это можно объяснить условиями проведения испытания – невысокого значения относительной влажности (20%) газового потока и, следовательно, малой конкуренцией между молекулами CH₃I и парами воды за адсорбционные центры на активированном угле. Кроме того, надо отметить, что мольные количества импрегантов в обоих случаях были равны. Уголь АГ-3 без введения импрегантов показывает ожидаемо худшие результаты, удерживая метилиодид только за счёт обратной физической адсорбции.



Очевидно, что для подтверждения схожести или различия свойств изучаемых сорбентов, а также их емкости, необходимо изменить гидродинамические условия испытания. Для дальнейших исследований будут использоваться условия, наиболее приближенные к реальным показателям на АЭС (влажность до 90-95% и температура до 30-35°C).

По результатам радиометрических измерений были рассчитаны показатели степени очистки для всех сорбентов (табл. 2):

Таблица 2. Степень очистки *E* сорбентами различного состава при разном количестве поданного метилодида

$m_{\text{CH}_3\text{I}}$, мг	ТЭДА+ CaI_2	ТЭДА+ BaI_2	ТЭДА+ SrI_2	ТЭДА	BaI_2	без импреганта
13	77.1±1.9	77.2±1.9	78.4±2.0	71.0±1.8	72.2±1.8	63.6±1.6
16	75.2±1.9	74.3±1.9	75.0±1.9	68.1±1.7	67.9±1.7	59.2±1.5
19	73.3±1.8	71.2±1.8	71.1±1.8	65.3±1.6	63.3±1.6	54.7±1.4

Данные таблицы показывают схожие показатели для всех сорбентов с комбинированным импрегантом MeI_2 +ТЭДА, и меньшие значения для сорбентов, импрегнированных триэтилендиамином и иодидом бария отдельно. Для сравнения дополнительно представлены значения степени очистки для неимпрегнированного угля АГ-3.

Известно, что стоимость иодида кальция в 3,5 раза меньше, чем иодида бария при одинаковой степени чистоты этих соединений. Таким образом, если дальнейшие сравнительные исследования при более высоких значениях влажности газового потока и температуре покажут сопоставимые результаты, то можно будет с уверенностью говорить о возможности замены иодида бария, производство которого сосредоточено в основном зарубежом, на иодид кальция и существенном удешевлении стоимости иодселективных сорбентов при сохранении той же эффективности.

Заключение

Полученные результаты сорбции радиоактивного метилодида и рассчитанные значения степени очистки указывают на схожую эффективность всех исследованных образцов активированного угля, импрегнированного иодидом щелочноземельного металла совместно с триэтилендиамином. Дальнейшими направлениями данной работы будет определение влияния влажности газового потока сорбцию метилодида и температурной устойчивости иодных сорбентов, содержащих в своем составе подобные комбинированные импреганты.

Список литературы

1. А. В. Обручиков, Е.А. Тюпина. Обращение с радиоактивными отходами. Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2014. – 187 с.
2. А. V. Obruchikov, E. P. Magomedbekov, A. O. Merkushkin. 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.
3. М. Д. Гаспарян, Э. П. Магомедбеков, А. В. Обручиков и др. Улавливание газообразного метилодида на керамических высокопористых

блочно-ячеистых сорбентах в инертной среде // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – № 4. – С. 34-42.

4. Е. А. Тюпина, А. В. Прядко. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23, № 1. – С. 74-85.

5. Е. А. Тюпина, А. В. Прядко, А. О. Меркушкин. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21, № 1. – С. 26-32.

6. А. О. Меркушкин, А. В. Обручиков, Й. А. Мин. Сравнительная оценка эффективности улавливания CH_3I композиционным сорбентом на основе пенополиуретана с различными формами углерода // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27, № 6(146). – С. 42-46.

7. 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.

8. Obruchikov A.V., Merkushkin A.O., Magomedbekov E.P., Anurova O.M. Radioiodine removal from air streams with impregnated UVIS® carbon fiber // Nuclear Engineering and Technology, Vol. 53, No. 5, May 2021. pp. 1717-1722.

9. Minghui B., Guanghua L., Yongchun Z., Zhan S., Shouhua F. Zeolite-like Copper Iodide Framework with New 6,6 Topology // Inorganic Chemistry, Vol. 46, No. 3, January 2007. pp. 604–606.

10. А. В. Обручиков, В. В. Широков, Л. Н. Растунов. Создание контрольно-исследовательского йодного стенда // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, № 8(88). – С. 9-12.

11. Л. Н. Растунов, А. В. Обручиков, С. М. Лебедев. Сорбция радиоактивного иодистого метила на импрегнированном материале бусофит // Перспективные материалы. – 2011. – № 10. – С. 293-296.

УДК 543.42.062

Харькова С.А., Антонов А.Ю., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Анализ изотопной чистоты дейтерохлороформа методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье

Харькова Софья Андреевна, студентка 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);

Антонов Алексей Юрьевич, к.х.н., ведущий инженер кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Вораксо Иван Андреевич, аспирант 3 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, младший научный сотрудник лаборатории технологий стабильных изотопов лёгких элементов и меченых соединений;

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, старший научный сотрудник лаборатории технологий стабильных изотопов лёгких элементов и меченых соединений, e-mail: a.u.chobotov@gmail.com;

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

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

*В работе рассмотрены возможности применения метода инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье для анализа изотопной чистоты (контроль примесных содержаний протия) дейтерохлороформа. Показано, что в диапазоне концентраций дейтерия 99,29...99,8 ат.% наблюдается линейная зависимость оптической плотности от содержания дейтерия при волновом числе 1216 см⁻¹.***Ключевые слова:** дейтерированные растворители, дейтерохлороформ, ИК-Фурье спектроскопия, изотопный анализ.**ANALYSIS OF DEUTEROCHLOROFORM ISOTOPIC PURITY BY FOURIER-TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY**

Kharkova S.A., Antonov A.Y., Vorakso I.A., Chebotov A.Y., Rastunova I.L.

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

*The article considers the possibilities of application of the Fourier-transform infrared spectroscopy method for the analysis of isotopic purity (control of impurity content of protium) of deuteriochloroform. It is shown that in the deuterium concentration range of 99.29...99.8 at.% a linear dependence of absorbance on deuterium content at the wavenumber of 1216 cm⁻¹ is observed.***Key words:** deuterated solvents, deuteriochloroform, Fourier-transform infrared spectroscopy, isotopic analysis.**Введение**

В настоящее время активно обсуждается тема создания различных дейтерированных соединений. Дело в том, что замена атома протия на дейтерий в органическом соединении изменяет его физико-химические свойства. Область применения дейтерированных соединений чрезвычайно широка. Их используют в органической, полимерной, медицинской и, наконец, аналитической химии.

Дейтерированные растворители находят широкое применение 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 [1]. Производство дейтерированных растворителей вне зависимости от используемого метода синтеза требует проведения рутинных измерений для контроля качества получаемого продукта.

К применяемым для этого аналитическим методам предъявляются такие требования как экспрессность, относительная простота, требуемая чувствительность, точность и воспроизводимость результатов измерения, а также возможность использования малых количеств анализируемого вещества. Перечисленным выше требованиям отвечает метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, который и применялся в данной работе для построения методики определения остаточного содержания протия в

дейтерохлороформе. Поскольку ИК-Фурье спектроскопия относится к группе методов именно структурного (не элементного) анализа, то к достоинствам выбранного метода следует отнести нечувствительность к протию, содержащемуся в воде, которая является характерной примесью, поступающей в исследуемую пробу на стадиях синтеза, отбора пробы и подготовки к анализу. Эта особенность метода позволяет проводить анализ непосредственно после стадии синтеза, до стадий химической очистки продукта. Выбранный диапазон концентраций составлял 99,29–99,8 ат.% D (0,2–0,71 ат.% H) и находился вблизи продуктовой концентрации дейтерохлороформа, применяемого для аналитических целей [2]. В таблице 1 указаны характеристические частоты связей, присутствующих в хлороформе с природным изотопным составом и в дейтерированном хлороформе согласно [3].

В данной работе использован дейтерированный хлороформ CDCl₃ с содержанием дейтерия 99,8 ат.%, а также хлороформ с природным изотопным составом CHCl₃ квалификации ХЧ по ТУ 2631-008-00207787-02, поставщик «Мосреактив». Навески реактивов готовили на весах аналитических AND HR-150AZG с точностью d=0,0001г. Анализ проводился на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, США); с помощью измерительной кюветы Specac (Silver Gate Evolution, США) Omni-Cell с

окнами из CaF_2 и длиной оптического пути, равным 0,025 мм.

Растворы дейтерохлороформа с различным содержанием протия готовились весовым методом с использованием последовательного разбавления. Для этого к навеске дейтерированного хлороформа CDCl_3 последовательно добавлялся хлороформ с природным изотопным составом (CHCl_3), после каждого разбавления аликвота раствора помещалась в

измерительную кювету. ИК-спектр каждого раствора измерялся при кратности сканирования (число заданных спектров пробы) $n=32$ и разрешении 6. После отбирания из кюветы остатков проанализированного раствора кювета тщательно высушивалась, чтобы избежать влияние предыдущего раствора на анализируемый. Далее строилась зависимость содержания дейтерия от величины оптической плотности при волновом числе 1216 см^{-1}

Таблица 1. Характеристические частоты CHCl_3 и CDCl_3 в инфракрасной спектроскопии

Соединение		Тип колебаний	Волновое число, см^{-1}
CHCl_3	Газ	С-Н валентные	3034
		CCl_3 симметричные валентные	680
		CCl_3 симметричные деформационные	363
	Жидкость	С-Н деформационные	1220
		CCl_3 вырожденные валентные	774
		CCl_3 вырожденные деформационные	261
CDCl_3	Газ	С-D валентные	2266
		CCl_3 симметричные валентные	659
		CCl_3 симметричные деформационные	369
	Жидкость	С-D деформационные	914
		CCl_3 вырожденные валентные	749
		CCl_3 вырожденные деформационные	262

Подтверждение данной информации было найдено также в [4], где содержатся сведения о нахождении полос очень сильной интенсивности при волновом числе $\nu=1216 \text{ см}^{-1}$, что соответствует деформационным колебаниям СН связи.

Расчёт концентраций

По описанной выше методике был приготовлен ряд растворов с различным содержанием протия. Так как растворы готовились последовательным разбавлением, стояла необходимость в вычислении содержания протия в каждом из растворов.

Количество молей водорода в исходном растворе:

$$n_1 = m_1 / M_D \quad (1),$$

где m_1 – масса исходного раствора, г; M_D – молярная масса дейтерированного хлороформа, г/моль.

Количество дейтерия в исходном растворе:

$$n_{D1} = n_1 \cdot C_D \quad (2),$$

где C_D – концентрация дейтерия в исходном растворе, ат. доли.

Количество протия в исходном растворе:

$$n_{H1} = n_1 - n_{D1} \quad (3).$$

Аналогичные расчёты выполнялись для определения содержания дейтерия и протия в добавляемом в раствор хлороформе природного состава. Затем определялась концентрация дейтерия по формуле (4).

$$C_D = (n_{D1} + n_{D2}) / (n_{D1} + n_{H1} + n_{D2} + n_{H2}) \quad (4),$$

где n_{D1} и n_{H1} – количество дейтерия и протия соответственно; индексы 1 и 2 соответствуют исходному раствору и добавляемому.

Анализ

По данным [3, 4] в спектре хлороформа природного изотопного состава (CHCl_3) имеется полоса поглощения связи С-Н с волновым числом $\nu=1216,7 \text{ см}^{-1}$, эта характерная полоса так же присутствует в дейтерированном хлороформе с

концентрацией 99,8 ат.% D. Полученные спектры показали заметное увеличение полосы поглощения при волновом числе 1216 см^{-1} по мере разбавления дейтерохлороформа. На рисунке 1 представлены фрагменты спектров, содержащие линии поглощения протия в дейтерированном хлороформе при указанном волновом числе.

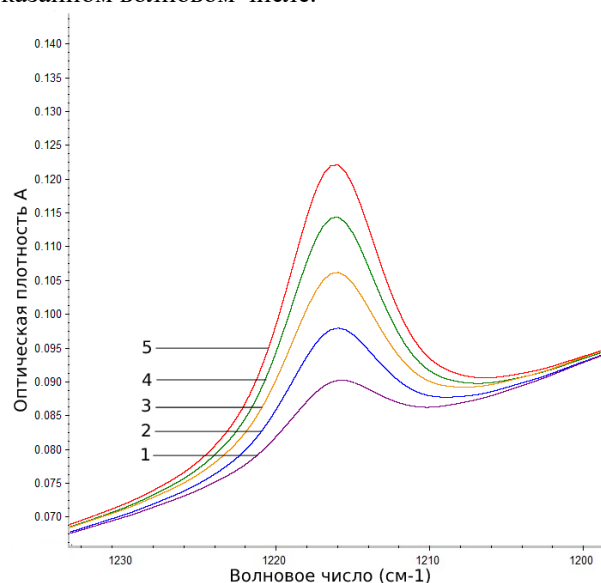


Рисунок 1. Фрагмент спектров оптической плотности растворов хлороформа с различным содержанием протия: 1–99,80 ат.%, 2–99,68 ат.%, 3–99,54 ат.%, 4–99,41 ат.%, 5–99,29 ат.

По результатам выполненных измерений была построена аппроксимирующая зависимость, которая отражает изменение концентрации дейтерия в хлороформе от оптической плотности A при волновом числе 1216 см^{-1} (связь С-Н в хлороформе). Полученная зависимость аппроксимируется прямой линии вида:

$$C_D = (-17,11 \pm 0,10) \cdot A_{1216} + (99,9884 \pm 0,0029)$$

с высоким значением коэффициента корреляции $R=0,9999$ ($R^2=1$). Зависимость содержания протия от оптической плотности при волновом числе 1216 см^{-1} представлена на рисунке 2.

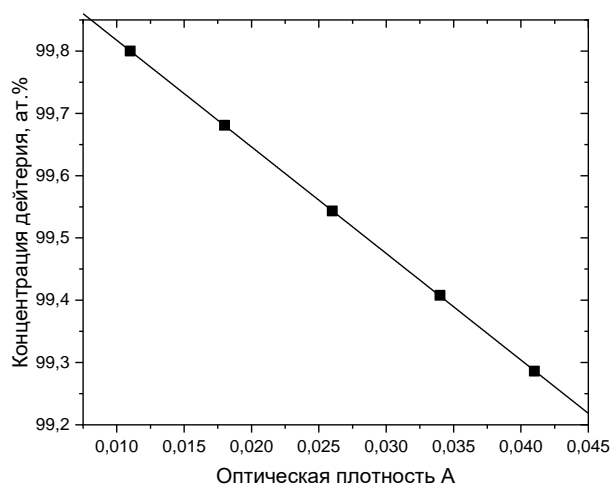


Рисунок 2. Зависимость содержания протия от оптической плотности растворов хлороформа в диапазоне концентраций 99,29–99,8 ат. %.

Результаты и их обсуждение

Выполненные исследования показывают, что с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 и измерительной кюветы Omni-Cell с окнами из CaF_2 и длиной оптического пути равным $0,025 \text{ мм}$ можно проводить анализ содержания остаточного протия при производстве дейтерированного хлороформа. Полученная в работе аппроксимирующая зависимость имеет линейный вид, что делает её удобной к применению. К достоинствам данного метода анализа можно отнести его экспрессность — время анализа одной пробы не превышает 5 мин , пробоподготовка не требуется, а средние потери относительно малы и составляют $0,3 \text{ г}$, они вызваны остатком анализируемого раствора в измерительной кювете и шприце, используемом для заполнения кюветы.

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

Список литературы

1. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований // М.: Мир, 1992. Т. 10. 403 с.
2. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР // Рипол Классик, 1984. 478 с.
3. Shimanouchi T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I, Washington // DC: National Bureau of Standards. 1972. 164 p.
4. Madigan J. R., Cleveland F. F. Substituted Methanes: V. Infrared Spectra and Calculated Thermodynamic Properties for Some Trichloromethanes // The Journal of Chemical Physics. 1951. Т. 19. №. 1. P. 119-123.

УДК 621.039.7

Фокин Д.А., Магомедбеков Э.П., Покальчук В.С., Обручиков А.В., Меркушкин А.О.

Рентгенофазовый анализ иодидов некоторых щелочноземельных металлов в смеси с триэтилендиамином

Фокин Дмитрий Андреевич – студент 5-го курса кафедры химии высоких энергий и радиозкологии; e-mail: dimanfda@gmail.com

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиозкологии, e-mail: magomedbekov.e.p@muctr.ru

Покальчук Вероника Сергеевна – аспирант кафедры химии высоких энергий и радиозкологии, e-mail: polalchuk.v.s@muctr.ru ;

Обручиков Александр Валерьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиозкологии, e-mail: alexobruch@mail.ru;

Меркушкин Алексей Олегович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиозкологии, e-mail: polaz@mail.ru;

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

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

В работе получены иодиды кальция, стронция и бария методом обработки карбонатов соответствующих металлов водным раствором иодистоводородной кислоты. Сделано предположение о возможной химической реакции между иодидами металлов и триэтилендиамином, что косвенно подтверждено гравиметрическим анализом и рентгенофазовым анализами смесей иодидов с триэтилендиамином.

Ключевые слова: радиоактивный метилиоди; иод-131; импрегнированный активированный уголь; газообразные радиоактивные отходы, иодиды щелочноземельных металлов, триэтилендиамин.

X-RAY PHASE ANALYSIS OF IODIDES OF CERTAIN ALKALINE-EARTH METALS IN A TRIETHYLENEDIAMINE MIXTURE

Fokin D.A., Magomedbekov E.P., Pokalchuk V.S., Obruchikov A.V., Merkuskin A.O.

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

Calcium, strontium and barium iodides were obtained in this work by treating the carbonates of the corresponding metals with an aqueous solution of hydroiodic acid. A possible chemical reaction between metal iodides and triethylenediamine has been suggested, which is indirectly confirmed by gravimetric analysis and X-ray analyses of iodide mixtures with triethylenediamine.

Keywords: radioactive methyl iodine; iodine-131; impregnated activated carbon; gaseous radioactive waste, alkaline earth metal iodides, triethylenediamine.

Введение

Для локализации радиоактивного иода в системах вентиляции АЭС широкое применение нашли активированные угли. Основным преимуществом данного сорбента является его низкая стоимость, развитая микропористая поверхность и высокие сорбционные характеристики. Однако в эксплуатационных условиях (при температуре 30°C и относительной влажности 95%) существует проблема снижения эффективности сорбции в отношении органических форм иода, а именно иодистого метила CH_3I [1-3] – наиболее распространённого и трудноулавливаемого органического соединения радиоиода.

Для решения данной проблемы активированный уголь импрегнируют иодидами металлов, соединениями серебра и третичными аминами (триэтилендиамин, гексаметилентетрамин). Недавние исследования [4] приводят данные об увеличении сорбционной емкости при совместном импрегнировании угольных сорбентов иодидом бария и триэтилендиамином (ТЭДА) и выдвигают предположения о возможной реакции между импрегнантами с образованием комплексного

соединения. Подобный комплекс был получен при реакции ТЭДА с иодидом меди и имеет сложную цеолитоподобную структуру.

Также существует проблема возгонки третичных аминов с поверхности сорбента при высоких температурах, связанная с повышенной летучестью данных веществ. Данная проблема, возможно, будет решена за счёт образования комплекса ТЭДА с иодидом металла.

Целью настоящей работы было получение иодидов кальция, стронция и бария из их карбонатов и изучение смесей иодидов этих металлов с ТЭДА на предмет возможной реакции.

Методика работы

Иодиды Ba, Ca и Sr получали из их карбонатов, путём обработки иодоводородной кислотой. Раствор HI является сильной кислотой, в присутствии кислорода воздуха раствор приобретает бурый цвет в следствии выделения молекулярного иода, поэтому требует очистки. Для это выбран метод экстракционной очистки иодистоводородной кислоты с использованием в качестве экстрагента 30% раствор ТБФ (трибутилфосфата) в гексане. Полученные таким образом вещества сушили при

150°C до полного удаления воды, а затем с помощью РФА-анализа подтверждали их структурный и химический состав.

Экстракционную очистку иодистоводородной кислоты проводили в делительной воронке объёмом 1000 мл при соотношении водной и органической фаз 2:1. При первичной экстракции разбавили исходный раствор кислоты дистиллированной водой в 10 раз, тем самым добившись устойчивого положения водной фазы в нижней части сосуда. Полное обесцвечивание водной фазы было достигнуто после двукратной обработки кислоты экстрагентом, что свидетельствовало о достаточной степени очистки иодистоводородной кислоты. Методом кислотно-основного титрования с помощью предварительно титрованного по фиксаналу раствора КОН (0,79 н) определена концентрация раствора HI, составившая 0,98 моль/литр.

Обработку карбонатов иодистоводородной кислотой проводили с условием стехиометрического избытка карбонатов для того, чтобы не загрязнять получаемые иодиды металлов молекулярным иодом. На начальном этапе карбонаты измельчали в ступке до порошкообразного состояния, после чего к ним добавляли кислоту. Полученные растворы были отфильтрованы от остатков карбонатов, а затем высушены при температуре 150°C.

Дальнейший этап исследования основывается на способности ТЭДА переходить в газообразное состояние при высоких температурах (выше 65-70°C). Основываясь на данном факте, проверили вероятность протекания реакции взаимодействия ТЭДА с иодидами металлов следующим образом: навески фиксированной массы содержащих иодид металла и ТЭДА в массовом соотношении 2:3 (мольное соотношение составляет примерно 1:5) выдерживали при 130°C в течении 30 минут. Аналогичный эксперимент так же проводили и с навеской чистого ТЭДА. По результатам гравиметрического анализа смесей делали предварительный вывод. Полученные смеси так же предложено проанализировать рентгенофазовый анализ с помощью РФА-дифрактометра D2 PHASER. Кроме того, РФА анализ был проведён и с солями, полученными в результате выпарки с последующей сушкой (130°C) растворов, содержащих иодиды металлов с ТЭДА в том же мольном соотношении, что и в случае с сухими навесками. Для РФА анализа были отобраны пробы по 100 мг и тщательно измельчены.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Известно, что иодиды гигроскопичны и разлагаются на свету с образованием молекулярного

иода (что придаёт желтовато-бурый оттенок изначально белым порошкам), поэтому хранить их следует только в герметичных сосудах без доступа к свету. Было отмечено, что навеска иодида кальция способна полностью перейти в жидкое состояние за 10 минут на воздухе.

Полученные результаты РФА-анализа указывают, что основная химическая форма синтезированных иодидов – кристаллогидраты определённых конфигураций, что наглядно продемонстрировано на примере CaI_2 (рис. 1). Были установлены следующие кристаллохимические соединения: $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

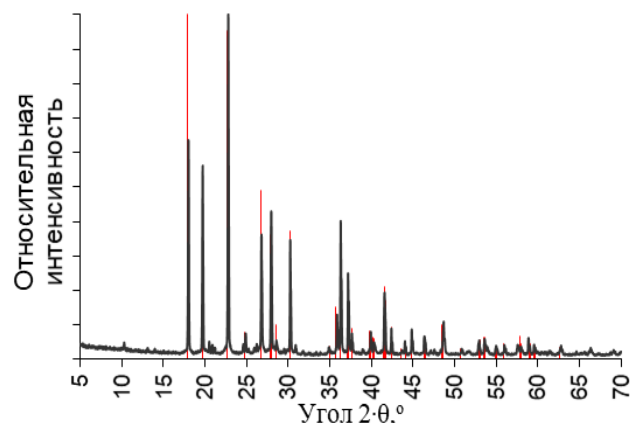


Рис. 1. РФА-диаграмма CaI_2 с наложенными пиками $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из справочных данных

Гравиметрический анализ показал, что иодиды кальция, стронция и бария демонстрируют термическую стойкость при температуре 130°C и не изменяют свою массу после 40 минут нагревания, когда как навеска чистого триэтилендиамина полностью возгоралась при тех же условиях уже через 10 минут. Результаты опыта (табл. 1) указывают, что масса сухой навески для каждой смеси после нагревания больше, чем масса чистого иодида. Данный факт означает, что ТЭДА остался в смеси, причём в мольном отношении к иодиду металла 1:1 (табл. 2). Это позволяет сделать предположение о возможной реакции между ТЭДА и иодидами металлов.

Аналогичная картина наблюдается при выпаривании этих же смесей из их водных растворов (табл. 3) – масса сухого остатка существенно превышает массу растворённого иодида. Так как иодиды Ca, Sr и Ba в водных растворах способны образовывать кристаллогидраты различных конфигураций, рассчитать мольные соотношения в полученных смесях не представлялось возможным.

Таблица 1. Гравиметрическое исследование смеси MeI_x+ТЭДА после нагревания

Состав смеси	Масса смеси до нагрева, г	Масса иодида, г	Масса ТЭДА, г	Масса навески после нагрева, г
$\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{ТЭДА}$	0.845	0.338	0.507	0.483
$\text{SrI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ТЭДА}$	0.852	0.341	0.511	0.424
$\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{ТЭДА}$	0.883	0.353	0.530	0.422

Таблица 2. Мольные соотношения в сухих смесях MeI_x+ТЭДА до и после нагревания

Состав смеси	MeI _x :ТЭДА(исх)		MeI _x :ТЭДА(ост)	
	1	5	1	1
CaI ₂ ·4H ₂ O+ТЭДА	1	5	1	1
SrI ₂ ·2H ₂ O+ТЭДА	1	5	1	1
BaI ₂ ·H ₂ O+ТЭДА	1	5,5	1	1

Таблица 3. Гравиметрическое исследование смеси MeI_x+ТЭДА после выпаривания

Состав смеси	Масса смеси до нагрева, г	Масса иодида, г	Масса ТЭДА, г	Масса навески после выпаривания, г
CaI ₂ ·4H ₂ O+ТЭДА	1,01	0,410	0,600	0,974
SrI ₂ ·2H ₂ O+ТЭДА	1,015	0,402	0,603	0,918
BaI ₂ ·H ₂ O+ТЭДА	1,011	0,400	0,601	0,548

Как с навесками сухих смесей, так и со смесями, полученными после выпаривания из водных растворов, был проведён рентгенофазовый анализ. Полученные РФА-дифрактограммы смесей были сопоставлены между собой и с дифрактограммами отдельных компонентов. Подробное рассмотрение дифрактограмм обеих смесей CaI₂ с ТЭДА (рис. 2-3) позволило предположить, что взаимодействие иодида кальция с триэтилдиамином в растворе и в твёрдой фазе идёт с образованием одной и той же структуры.

Об этом свидетельствует отсутствие характерных пиков отдельных компонентов на диаграммах их смесей, а также схожесть пиков для изначально сухой смеси с пиками смеси, полученной из раствора. Визуальный анализ показал, что полученные смеси имеют аналогичную структуру и окраску и, в отличие от чистого CaI₂, не обладают ярко выраженной гигроскопичностью. Аналогичные выводы можно сделать относительно смесей с иодидами бария и стронция в виду схожести полученных данных.

Заключение

В ходе работы были получены иодиды, калия, стронция и бария в форме кристаллогидратов, что было подтверждено рентгенофазовым анализом. По результатам гравиметрического и рентгенофазового анализов выдвинуто предположение о возможной реакции между иодидами щелочноземельных металлов и триэтилдиамином.

Список литературы

1. А. В. Обручиков, Е.А. Тюпина. Обращение с радиоактивными отходами. Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2014. – 187 с.
2. 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.
3. М. Д. Гаспарян, Э. П. Магомедбеков, А. В. Обручиков и др. Улавливание газообразного метилйодида на керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентах в инертной среде // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – № 4. – С. 34-42.
4. Obruchikov A.V., Merkushev A.O., Magomedbekov E.P., Anurova O.M. Radioiodine removal from air streams with impregnated UVIS® carbon fiber // Nuclear Engineering and Technology, Vol. 53, No. 5, May 2021. pp. 1717-1722.

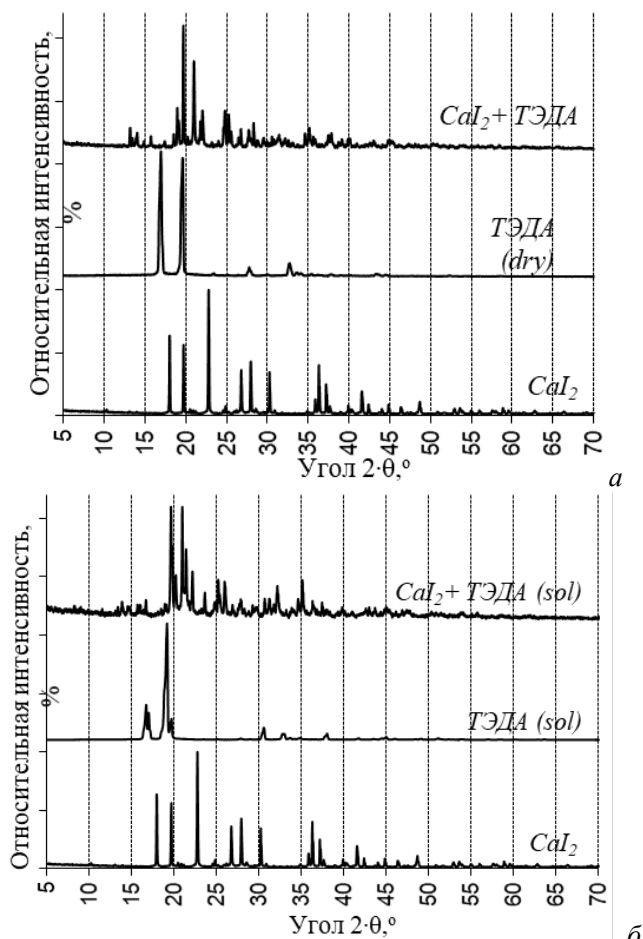


Рис. 2. РФА-дифрактограммы сверху вниз CaI₂+ТЭДА, ТЭДА, CaI₂ из сухих смесей (а), из раствора (б)

УДК 621.039.7

Чепурнов А.С., Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Покальчук В.С.

Влияние скорости потока газа на кинетический коэффициент динамической адсорбции радона на активированном угле

Чепурнов Александр Сергеевич – студент 5-го курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; asc80790@gmail.com.

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 – инженер кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

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

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

В статье рассмотрено влияние скорости газового потока на кинетический коэффициент динамической адсорбции радона на активированных углях для проявительного варианта адсорбции Rn-222. Показано, что линейная скорость воздушного потока практически не влияет на константу Генри (K_H), но определяет кинетический параметр модели (L_e), описываемый уравнением Ван Деемтера. Проведены расчёты коэффициентов и построены кривые уравнения Ван Деемтера для угольных сорбентов по результатам послойных гамма-спектрометрических измерений.

Ключевые слова: динамическая адсорбция, слой равновесной адсорбции, радиоактивные изотопы, радон, уравнение Ван Деемтера

INFLUENCE OF GAS FLOW RATE ON THE KINETIC COEFFICIENT OF DYNAMIC ADSORPTION OF RADON ON ACTIVATED CARBON

Chepurnov A.S., Magomedbekov E.P., Merkusshkin A.O., Obruchikov. A.V., Pokalchuk V.S.

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

The article discusses the influence of the gas flow rate on the kinetic coefficient of dynamic adsorption of radon on activated carbons for the manifestation version of Rn-222 adsorption. It was shown that the superficial linear velocity of the air flow has almost no effect on the Henry constant (K_H), but determines the kinetic model parameter (L_e) described by the Van Deemter equation. Coefficients were calculated and van Deemter equation curves were constructed for carbon sorbents according to the results of layer-by-layer gamma-spectrometric measurements.

Key words: dynamic adsorption, layer of equilibrium adsorption, radioactive isotopes, radon, Van Deemter equation

Введение

Хранилища с ^{226}Ra представляют потенциальную радоновую угрозу, так как выделяют в атмосферу радиоактивный радон через трещины в стенках контейнеров, из-за чего такие хранилища представляют потенциальную радоновую опасность, что выражается увеличением риска заболевания раком лёгкого. Это обуславливает интерес к изучению адсорбции радона на различных сорбентах, что необходимо для проектирования систем очистки воздуха от этого газа.

В качестве методики расчёта параметров динамической адсорбции (константа Генри K_H и кинетическая константа адсорбции L_e) использовали алгоритм разработанный в [1] на основе модели слоя равновесной адсорбции, впервые предложенной в работах [2, 3, 4, 5].

Кинетический параметр модели L_e (толщина слоя равновесной адсорбции) по физическому смыслу близок к высоте эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) в хроматографии и может служить показателем эффективности работы слоя сорбента. Как и в случае ВЭТТ, зависимость L_e от линейной скорости потока газа описывается уравнением Ван Деемтера [3]. Нахождение параметров уравнения позволит рассчитывать величину L_e для любой линейной скорости потока в колонке, что

может быть полезно для проектирования систем газоочистки.

Экспериментальные распределения поглощаемого радона по длине слоя сорбента получали по результатам послойного измерения радона или его ДПР в сорбенте при импульсной подаче радона в систему, по методике, разработанной ранее в [1].

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в определении параметров уравнения Ван Деемтера при динамической адсорбции радона на активированных углях с использованием разработанного ранее алгоритма расчёта параметров динамической адсорбции на основе модели слоя равновесной адсорбции при импульсном режиме подачи радона по результатам послойной радиометрии сорбента.

Экспериментальная часть

Для изучения динамической адсорбции радона был использован лабораторный стенд, представленный на рис. 1.

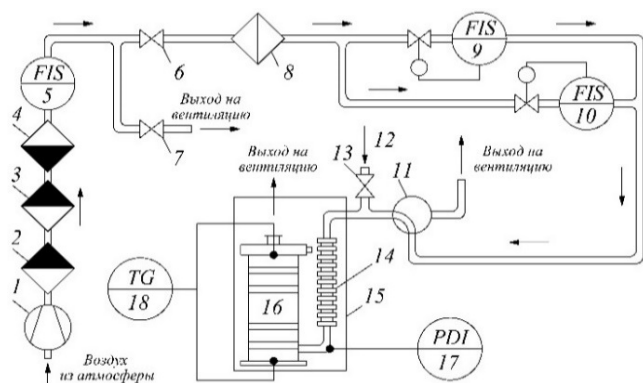


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – компрессор; 2,3 – колонки с сигнальным силикагелем; 4 – колонка с активированным углём; 5 – поплавковый ротаметр большого расхода; 6 – двухходовой кран на систему; 7 – двухходовой кран на атмосферу; 8 – механический фильтр тонкой очистки; 9 – электронный ротаметр малого расхода; 10 – электронный ротаметр большого расхода; 11 – двухходовой L-образный кран; 12 – точка ввода ^{222}Rn ; 13 – кран на генератор ^{222}Rn ; 14 – металлический теплообменник; 15 – суховоздушный термостат; 16 – разборная секционированная сорбционная колонка; 17 – точка измерения перепада давления в колонке; 18 – электронный термометр

Изотопный генератор ^{222}Rn (рис. 2) представляет собой шприц с герметичной крышкой и флаконом внутри. Флакон заполнен катионитом КУ-2-8 с адсорбированным ^{226}Ra . Со временем свободный объем генератора заполняется достаточным количеством радона.

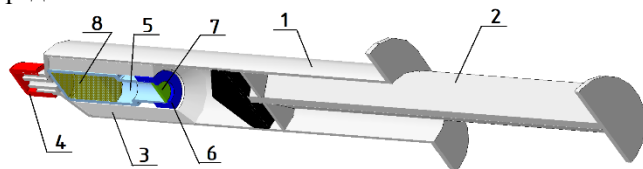


Рис. 2. Схема изотопного генератора Rn-222: 1 – корпус (медицинский шприц объёмом 30 см^3); 2 – поршень шприца; 3 – фторопластовая вставка; 4 – герметичный колпачок; 5 – стеклянный флакон объёмом 2 см^3 ; 6 – крышка флакона; 7 – пористая мембрана; 8 – катионит КУ-2-8 с ^{226}Ra .

При проведении эксперимента радон из генератора коротким импульсом вводили в воздушный поток. Через некоторое время прокачку воздуха через систему останавливали, колонку разбирали, а сорбент пересыпали в герметичные контейнеры и выдерживали не менее трёх часов, после чего измеряли активность ^{214}Pb в сорбенте по его гамма-линиям с энергиями 351.932, 295.224, 241.997 кэВ.

Для расчёта параметров динамической адсорбции радона экспериментально измеренную скорость счёта ^{214}Pb (в вековом равновесии с материнским ^{222}Rn) в каждой секции делили на суммарную скорость счёта

всех секций, получая таким образом распределение относительной активности радона по колонке.

Аналитическое выражение, позволяющее рассчитать теоретическое распределение адсорбированного радона в колонке описывается уравнением (1) [1]:

$$A_T(n) = \left[\frac{\Gamma\left(\frac{n \cdot h}{L_e}, b \cdot t\right)}{\Gamma\left(\frac{n \cdot h}{L_e}\right)} - \frac{\Gamma\left(\frac{(n-1) \cdot h}{L_e}, b \cdot t\right)}{\Gamma\left(\frac{(n-1) \cdot h}{L_e}\right)} \right] \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{L}{L_e}\right)}{\Gamma\left(\frac{L}{L_e}, b \cdot t\right)}, \quad (1)$$

$$b = \frac{u}{L_e \cdot (\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot K_H)}, \quad (2)$$

где $A_T(n)$ – относительная активность радона в n-й секции колонки.

L_e – толщина слоя равновесной адсорбции;

K_H – 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 потока;

ε – доля внешнего свободного объёма в слое сорбента.

Минимизации рассогласования теоретического (A_T) и экспериментального распределения приведёт к значениям константы Генри (K_H) и толщины слоя равновесной адсорбции (L_e).

С использованием предложенного алгоритма по экспериментальным данным были рассчитаны параметры динамической адсорбции Rn-222 на активированных углях АГ-3, СКТ-3, ВСК-5, NWC. Было показано, что результаты расчёта константы Генри K_H практически не зависят от скорости потока, которая влияет только на кинетический параметр L_e . Разброс параметра K_H не превышал 3%. С увеличением расхода воздушного потока наблюдается рост параметра L_e , что приводит к растягиванию профиля концентрации радона в сорбенте и, как следствие, к уменьшению времени защитного действия слоя сорбента

Зависимость параметра L_e от линейной скорости потока может быть описана уравнением Ван Деемтера (3):

$$L_e = A + \frac{B}{u} + C \cdot u, \quad (3)$$

где A, B и C – коэффициенты, учитывающие вклад вихревой, продольной диффузии и массоперенос.

Методом наименьших квадратов с использованием уравнения (3) были найдены все коэффициенты для углей АГ-3 и ВСК-5. В экспериментах с прочими углями ограничились областью восходящей ветви кривой Ван Деемтера, для них найдены только коэффициенты A и C (табл. 1).

Таблица 1. Расчётные параметры уравнения Ван Деемтера.

Коэффициенты	АГ-3	СКТ-3	ВСК-5	NWC
A	0.35	0.49	0.55	0.45
B	2.86	-	1.65	-
C	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$

Зависимость параметра L_e от u графически представлена на рис. 4. Пунктирные линии – рассчитанные зависимости по уравнению (3), точки – экспериментально найденные значения параметра L_e .

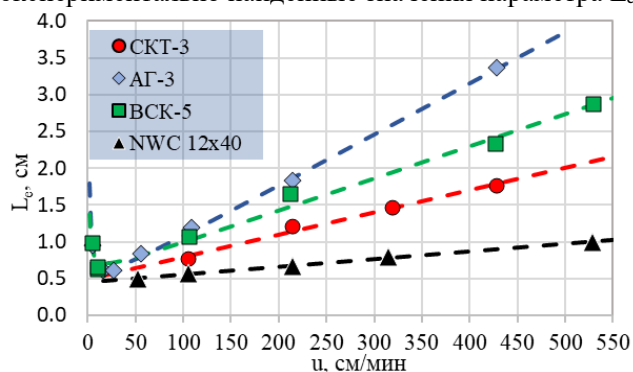


Рис. 3. Зависимость толщины слоя равновесной адсорбции от скорости потока воздуха через колонку.

С уменьшением линейной скорости потока через колонку эффективность работы слоя сорбента сначала увеличивается, проходит через свой максимум (минимальное значение L_e), а затем падает. Для угля АГ-3 наибольшей эффективности сорбции и наименьшему значению L_e отвечает линейная скорость в 20 см/мин. Для прочих марок угля оптимальная линейная скорость не превышает 20 см/мин. Падение эффективности сорбента при скоростях меньше оптимальной объясняется ростом вклада диффузионной составляющей процесса массопереноса. Наилучшую кинетическую эффективность адсорбции радона продемонстрировал уголь NWC.

Заключение

Методом послойной радиометрии сорбента были найдены параметры динамической адсорбции радона на четырёх марках активированного угля при различной скорости газового потока. Показано, что результаты расчёта константы Генри (K_H) не зависят от скорости потока. Разброс значений не превышал

3%. На основании полученных экспериментальных данных зависимость кинетического параметра адсорбции (L_e) описывается уравнением Ван Деемтера в широком интервале скоростей газового потока. Оптимальная линейная скорость газового потока для исследованных марок угля не превышает 20 см/мин. Методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты уравнения Ван Деемтера для динамической адсорбции радона на исследованных углях. Найденные коэффициенты позволяют прогнозировать форму выходной кривой радона, что важно при расчёте систем адсорбционной очистки воздуха от радона.

Список литературы

1. Magomedbekov E.P., Merkushev A.O., Pokalchuk V.S., Obruchikov A.V., Lukiyanichikov I.Y., Chepurinov 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, Dec 2022. P. 17.
2. Ларин А.В. Модель слоя равновесной адсорбции в хроматографии. Сообщ. 1. Постановка задачи, общие закономерности неидеальной хроматографии для различных изотерм адсорбции // *Известия АН СССР, серия химическая*, № 6, 1984. С. 1212-1216.
3. Ларин А.В. Послойный метод в динамике адсорбции. Сообщение 1. Новый вариант метода, исходное уравнение, возможности численного решения. // *Известия АН СССР, серия химическая*, № 6, 1983. С. 1235-1240.
4. Ларин А.В. Послойный метод в динамике адсорбции. Сообщение 2. Решение обратной задачи. // *Известия АН СССР, серия химическая*, № 12, 1983. С. 2668-2672.
5. Ларин А.В. Новый подход к решению задач динамики сорбции // *Инженерно-физический журнал*, № 1, 1990. С. 148-149.

Шеламов К.В., Родин А.В., Клименко О.М.

Оценка термической стабильности твердого экстрагента на основе трибутилфосфата в условиях доизвлечения актинидов при переработке отработавшего ядерного топлива быстрых реакторов

Шеламов К.В. – студент 5-го курса обучения кафедры химии высоких энергий и радиозащиты; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9; shelamov_2015@mail.ru.

Родин А.В. – кандидат химических наук, начальник лаборатории; ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности», Россия, Москва, 107140, Малая Красносельская ул., 2/8, к. 5.

Клименко О.М. – кандидат химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии исследовано термическое разложение твердого экстрагента на основе трибутилфосфата при атмосферном давлении. Методом газовой хромато-масс спектрометрии проанализированы газообразные продукты, образующиеся в ходе нагрева образца, и предложены реакции образования этих веществ. Установлено, что в условиях нормальной эксплуатации не протекают реакции, приводящие к развитию неуправляемых химических экзотермических процессов.

Ключевые слова: ТВЭКС-ТБФ, термическое разложение, взрывобезопасность.

Estimation of the thermal stability of levestrel tributylphosphate under conditions prior to the extraction of actinides during the reprocessing of spent nuclear fuel of fast reactors

Shelamov K.V.¹, Rodin A.V.², Klimenko O.M.¹

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

² Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety, Moscow, Russian Federation

The thermal decomposition of levestrel tributyl phosphate at atmospheric pressure was investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetry methods. Gaseous products formed during sample heating are analyzed by gas chromatography-mass spectrometry method, and reactions of formation of defined substances are proposed. It was established that reactions leading to the development of uncontrolled chemical exothermic processes do not occur under normal operating conditions.

Key words: levestrel TBP, thermal decomposition, explosion safety.

Введение

В радиохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива для извлечения таких металлов, как уран и плутоний, с целью их возврата в ядерный топливный цикл используются экстракционные методы. Процессы взаимодействия экстрагентов, таких как трибутилфосфат, с растворами азотной кислоты при высоких температурах являются потенциально взрывоопасными [1]. Кроме того, при использовании ТБФ в технологических процессах существует ряд других недостатков, таких как образование больших объемов жидких радиоактивных отходов, обращение с которыми затруднительно, окисление экстрагента до продуктов, ведущих к образованию третьей фазы при экстракции [2].

Для обеспечения безопасности и удовлетворения требованиям к технологичности процессов разрабатываются новые материалы, одним из которых являются смолы, представляющие собой продукты сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии экстрагента [3]. Они известны как смолы типа «levextrel» за рубежом и как твердые экстрагенты или ТВЭКСы [4] в странах бывшего СССР. Эти материалы сочетают в себе преимущества жидкостной экстракции и ионного обмена [5].

Анализ литературных данных показал, что ТВЭКСы хорошо изучены с точки зрения экстракционных свойств [5–10], почти не изучено влияние облучения на материал [11,12], а данные о термической стабильности при нагревании полностью отсутствуют.

В данной работе была поставлена задача оценки возможности использования ТВЭКС-ТБФ в условиях нормальной эксплуатации на радиохимических предприятиях, учитывая, что не предполагается их применение при температурах выше 60 °С, а также в условиях замкнутого объема.

Методическая часть

При подготовке образца исходную навеску ТВЭКС-ТБФ, равную 100 мг, переносили в 4 конические микропробирки с интегрированной крышкой типа Eppendorf, объемом 1,5 мл, затем откалиброванным микродозатором добавляли по 10 мкл азотнокислого раствора в каждую пробирку до тех пор, пока весь объем воздушно-сухого сорбента не будет заполнен соответствующим азотнокислым раствором, выдерживали в течение 24 часов. Затем сливали кислоту через фильтровальную бумагу и высушивали в течение 12 часов полученный образец.

Для получения исходных калориметрических данных, на основе которых разрабатывалась математическая модель окислительного разложения, использовали метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии, анализ проводили в синхронном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter®. Образцы помещали в керамические тигли с крышками, имеющими отверстия. Исследование проводили в атмосфере аргона или воздуха.

Для определения газообразных продуктов разложения образцов использовали газовый хроматомасс-спектрометр Agilent 8890 GC – Q1500MS, соединенный газотранспортной линией с термическим анализатором. Отбор газообразных продуктов в хроматографическую колонку для анализа проводили через газотранспортную линию с периодичностью 5 минут при фиксированном значении температуры термостата колонки: 80 °С.

Для первичной обработки данных ДСК-ТГ экспериментов по нагреву ТВЭКС-ТБФ использовали специализированное программное обеспечение TSS фирмы ЗАО Химинформ. Для корректного расчета тепловых эффектов были получены экспериментальные базовые линии при нагревании пустого тигля, которые вычитали из данных для исследуемого образца. При первичной обработке данных проводили процедуры восстановления исходного сигнала и температуры образца [13].

Экспериментальная часть

Исследован нагрев исходного ТВЭКС-ТБФ, не насыщенного азотной кислотой. Он сопровождается эндотермическим эффектом величиной 31 Дж/г в диапазоне температур 150–220 °С, наблюдается потеря массы образца около 30 %. Данный эффект предположительно связан с пиролизом трибутилфосфата.

Была проведена серия экспериментов по нагреву образца ТВЭКС-ТБФ, насыщенного азотной кислотой, с различными скоростями нагрева: 1, 2 и 5 К/мин. Концентрация азотной кислоты составляла 15 % или 37 % масс. Нагрев сопровождается экзотермическим эффектом величиной 21 ± 6 Дж/г в диапазоне температур 140–180 °С. При этом наблюдается увеличение величины тепловыделения при увеличении скорости нагрева (рис. 1) и отсутствие зависимости величины тепловыделения от концентрации азотной кислоты (рис. 2). Потеря массы в течение экзотермического эффекта составляла около 7 %.

Для проверки влияния солей нитратов разных элементов, которые присутствуют в значительном количестве в растворе при обработке ОЯТ, были проведены эксперименты с твердым экстрагентом на основе трибутилфосфата, насыщенным раствором имитатором. Нагрев проводился до более высоких температур при 2 разных условиях: в атмосфере аргона и воздуха. В атмосфере аргона на термограмме наблюдается экзотермический эффект величиной 20 ± 5 Дж/г в диапазоне температур 140–180 °С и

3 эндотермических эффекта в диапазонах температур 200–240, 270–320 и 330–420 °С (в зависимости от скорости нагрева), величина которых составляет 34 ± 11 , 32 ± 9 , 161 ± 52 Дж/г. Для перечисленных эффектов потеря массы составляет примерно 5, 30, 10 и 30 % соответственно (рис. 3).

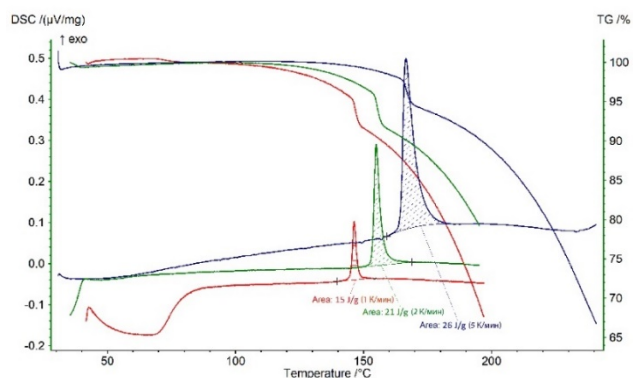


Рис. 1 – Термограммы образцов ТВЭКС-ТБФ, насыщенного 15 % HNO_3 , при скоростях нагрева 1, 2 и 5 К/мин

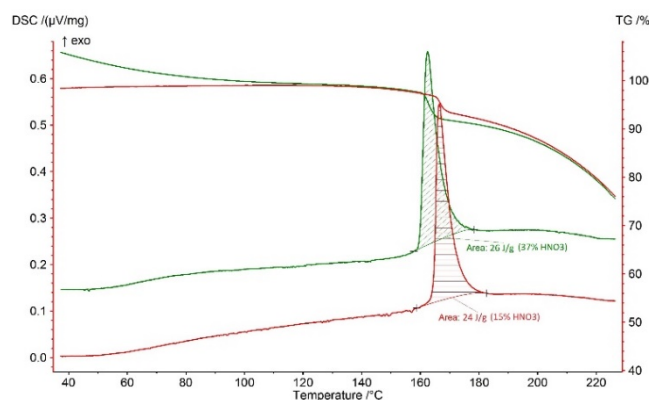


Рис. 2 – Термограммы образцов ТВЭКС-ТБФ, насыщенного 15 % HNO_3 и 37 % HNO_3 при скорости нагрева 5 К/мин

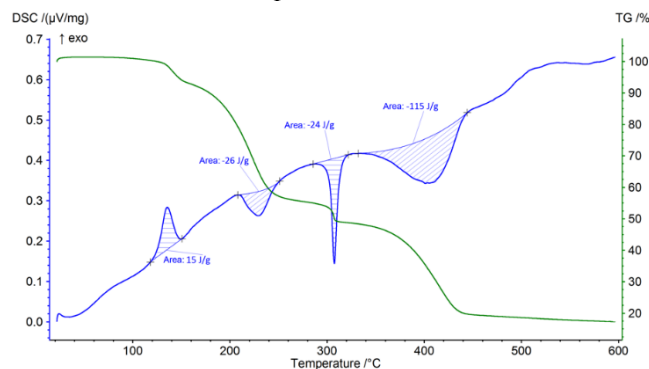


Рис. 3 – Термограмма образца ТВЭКС-ТБФ, насыщенного азотной кислотой и раствором имитатором, при скорости нагрева 5 К/мин в атмосфере аргона

При нагреве твердого экстрагента, насыщенного азотной кислотой и раствором имитатором, в атмосфере воздуха наблюдался экзотермический эффект величиной 23 ± 3 Дж/г, три эндотермических эффекта величиной 21 ± 1 , 30 ± 4 , 140 ± 24 Дж/г в диапазонах температур, аналогичных нагреву в инертной среде, и экзотермический эффект величиной

около 2800 Дж/г в диапазоне температур 450–550 °С, связанный с окислением образца воздухом (рис. 4).

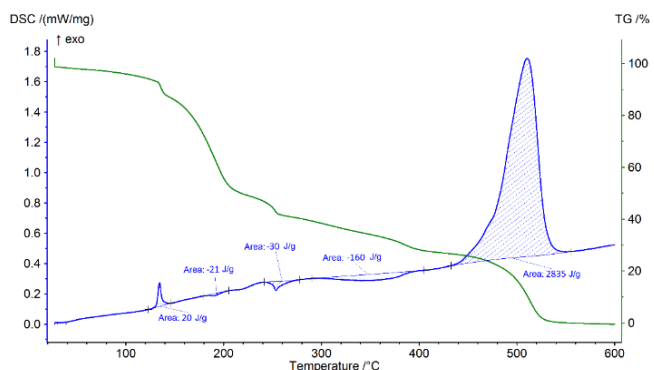


Рис. 4 – Термограмма образца ТВЭКС-ТБФ, насыщенного азотной кислотой и раствором имитатором, при скорости нагрева 5 К/мин в атмосфере воздуха

Были проведены эксперименты с насыщением исходного ТВЭКС-ТБФ раствором уранил-нитрата с концентрацией 15 г U/л раствора и 60 г U/л раствора. Полученные термограммы (рис. 5) свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации урана:

– Эффект №2 растет по абсолютному значению и переходит из эндо- в экзотермический, что указывает на протекание окислительных процессов при наличии уранил-нитрата;

– Эффект №3 растет по значению и смещается на термограмме в область больших температур.

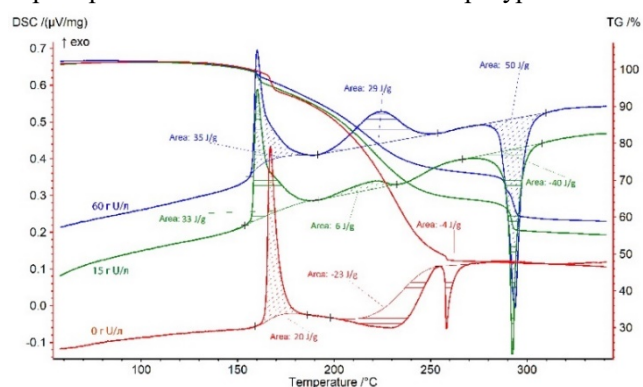


Рис. 5 – Термограммы образца ТВЭКС-ТБФ, насыщенного раствором уранил-нитрата с концентрацией 0, 15 и 60 г U/л раствора при скорости нагрева 5 К/мин

Анализ газообразных продуктов разложения образца показал выделение следующих веществ: бутилнитрат – в диапазоне температур 100–260 °С; бутилнитрит, бутаналь, бутановая кислота, бутиловый эфир муравьиной кислоты, 1-нитробутан – в диапазоне температур 160–280 °С; бутанол-1 – в диапазоне температур 160–320 °С; дибутиловый эфир, бутен-1 – в диапазоне температур 220–350 °С; продукты разложения стирол-дивинилбензольной матрицы – в диапазоне температур 350–500 °С, основными из которых являются стирол, этилбензол, толуол и ряд других. Хроматограммы газообразных продуктов разложения ТВЭКС-ТБФ представлены на рис. 6 и 7.

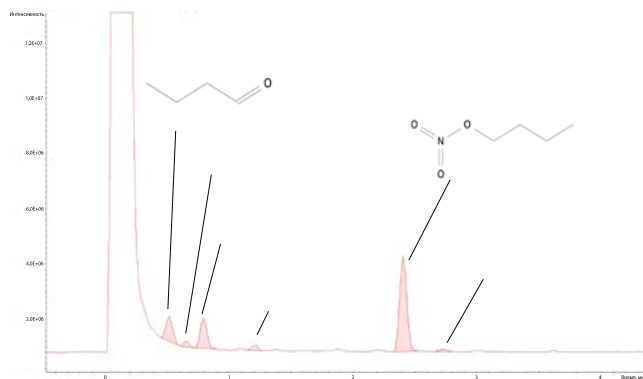


Рис. 6 – Хроматограмма продуктов разложения ТВЭКС-ТБФ при температуре 215 °С

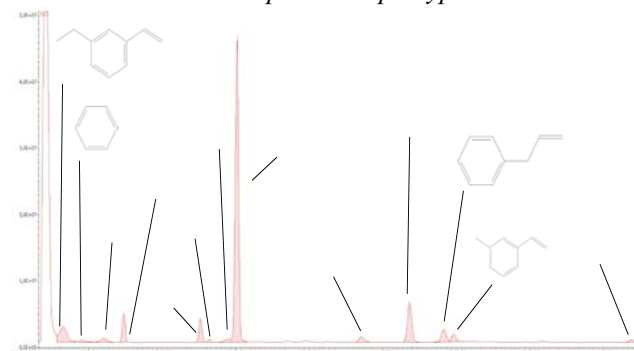


Рис. 7 – Хроматограмма продуктов разложения ТВЭКС-ТБФ при температуре 390 °С

Основываясь на литературных данных [14–16], можно предположить пути образования отдельных веществ, представленные на рис. 8.

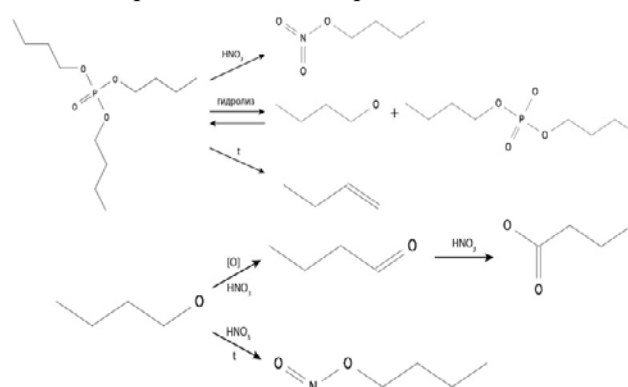


Рис. 8 – Реакции образования некоторых веществ

Производные бензола выделяются при термической деструкции полистирол-дивинилбензольной матрицы, протекающей при температуре около 200 °С.

Заключение

В ходе выполнения работы была исследована термическая стабильность твердого экстрагента на основе трибутилфосфата, насыщенного азотной кислотой, при атмосферном давлении. Установлено, что нагрев сопровождается экзотермическим тепловым эффектом величиной 21 ± 6 Дж/г в диапазоне температур 140–180 °С, и серией эндотермических эффектов величинами 34 ± 11 , 32 ± 9 , 161 ± 52 Дж/г в диапазонах температур 200–240, 270–320 и 330–420 °С. Величина и диапазоны температур этих эффектов зависят от скорости нагрева образца и

не зависят от концентрации азотной кислоты, использованной для насыщения ТВЭКСа.

Также была исследована зависимость величины эффектов от наличия в системе солей металлов и уранил-нитрата, оказывающего дополнительного окислительное воздействие.

При нагреве твердого экстрагента в атмосфере воздуха наблюдались аналогичные нагреву в инертной атмосфере эффекты и дополнительно экзотермический эффект величиной 2800 Дж/г в диапазоне температур 450–550 °С, связанный с окислением образца воздухом.

Анализ газообразных продуктов разложения образца показал образование следующих веществ: бутилнитрата, бутанола-1, бутена-1, бутаналя, стирола, этилбензола, толуола и ряда других менее значимых по количеству веществ, что коррелирует с литературными данными [14–16].

Установлено, что в условиях нормальной эксплуатации ТВЭКС-ТБФ обладает высокой термической стабильностью, не протекают реакции, приводящие к развитию неуправляемых химических экзотермических процессов.

Список литературы

1. Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. Red Oil Excursions: A Review // Sep Sci Technol. Taylor and Francis Inc., 2014. Vol. 49, № 15. P. 2315–2329.
2. Розен А.М. и др. Исследование и подбор новых экстрагентов для извлечения актинидов // Атомная энергия. 1985. Т. 59, № 6. С. 413–421.
3. Mokhodoeva O.B., Myasoedova G. V., Zakharchenko E.A. Solid-phase extractants for radionuclide preconcentration and separation. New possibilities // Radiochemistry. 2011. Vol. 53, № 1. P. 35–43.
4. Патент 476279. СССР. Способ получения сорбента: опубл. 13.11.1975 / Болотов А. Н. и др. – 1–2 с.
5. Korovin V. et al. Solid Polymeric extractants (TVEX). Synthesis, extraction characterization, and application for metal extraction processes // Solvent Extraction and Liquid Membranes. 2008. P. 261–297.
6. Britz A.J., Cloete F.L.D. The extraction of uranium from nitrate solutions using a resin containing tributyl phosphate // Hydrometallurgy. 1990. Vol. 25. P. 213–230.
7. Ochsenfeld W. Application of extraction chromatography to nuclear fuel reprocessing // Sep Sci Technol. 1980. Vol. 15, № 4. P. 697–732.
8. Korovin V. et al. Kinetics of scandium recovery by TVEX-TBP from the solution formed after the salt chlorinator cake leaching // E3S Web of Conferences. EDP Sciences, 2020. Vol. 168. P. 1–7.
9. Troshkina I.D., Obruchnikova Y.A., Pestov S.M. Metal Sorption by Materials with a Mobile Phase of Extractants // Russ J Gen Chem. Pleiades Publishing, 2019. Vol. 89, № 12. P. 2721–2732.
10. Некрасова Н.А., Милютин В.В., Каптаков В.О. Твёрдые экстрагенты российского производства для извлечения редкоземельных элементов и актинидов из азотнокислых растворов // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 10, № 1. С. 226–229.
11. Kroebel R., Meyer A. Application of Newly Developed Materials for Extraction Chromatography of Inorganic Salts in Columns // I.S.E.C. 1974. P. 2095–2105.
12. Kauczor H.W., Meyer A. Structure and Properties of Levextrel Resins // Hydrometallurgy. 1978. Vol. 3. P. 65–73.
13. Бенин А.И. Программный комплекс «Тепловой взрыв» (TSS). Научные основы и методология. Литео. Санкт-Петербург, 2017. 182–238 с.
14. Paddleford D.F. et al. Thermal Decomposition of Nitrated Tributyl Phosphate. 1995. 1–176 p.
15. Smitha V.S. et al. Reactive chemical pathway of tributyl phosphate with nitric acid // Process Safety and Environmental Protection. Institution of Chemical Engineers, 2018. Vol. 116. P. 677–684.
16. Higgins C.E., Baldwin W.H. The Thermal Decomposition of Tributyl Phosphate // J Org Chem. 1961. Vol. 26, № 3. P. 846–850.

УДК 544.021 + 548.75

Борисов М.Д., Иванов П.И., Иванова С.Н., Хорошилов А.В.

Определение изотопного состава углерода в диоксиде углерода методом хромато-масс-спектрометрии

Борисов Максим Дмитриевич – студент 6-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Иванова Светлана Николаевна – кандидат химических наук, главный специалист ЦКП им. Д.И. Менделеева;
 Хорошилов Алексей Владимирович – кандидат химических наук, директор ЦКП им. Д.И. Менделеева.
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

Khoroshilov.a.v@muctr.ru

В статье рассмотрены результаты отработки методики изотопного анализа углерода в диоксиде углерода методом хромато-масс-спектрометрии. Определено время выхода газовой пробы с максимумом хроматографического пика ($1,18 \pm 0,01$) мин и произведена оценка возможности определения концентрации изотопа C-13 по величинам изотопных отношений $R_{12/13}$, $R_{28/29}$, $R_{44/45}$, $R_{46/47}$ при объеме анализируемой пробы 10 мкл.

Ключевые слова: аналитическая химия, изотопы углерода, изотопный анализ, хромато-масс-спектрометрия

DETERMINATION OF THE ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBON IN CARBON DIOXIDE BY CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

Borisov M.D., Ivanov P.I., Ivanova S.N., Khoroshilov A.V.

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

The article discusses the results of working out the technique of isotope analysis of carbon in carbon dioxide by chromatography-mass spectrometry. The time of the gas sample exit from the maximum chromatographic peak (1.18 ± 0.01) min was determined and the possibility of determining the concentration of the C-13 isotope was evaluated by the values of the isotope ratios $R_{12/13}$, $R_{28/29}$, $R_{44/45}$, $R_{46/47}$ with the volume of the analyzed sample of 10 μ l.

Keywords: analytical chemistry, carbon isotopes, isotope analysis, chromatography-mass spectrometry

Введение

Метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) нашел применение как при анализе различных веществ и сложных смесей [1 – 3], так и в качестве метода изотопного анализа [4, 5]. Учитывая особенности метода ГХ-МС, его применение может исключить проблемы изотопного анализа углерода в виде CO₂ в карбаматном способе разделения изотопов углерода [6]. Работа посвящена изучению возможности изотопного анализа газообразного диоксида углерода методом ГХ-МС с применением в качестве аналитических сигналов отношения массы иона к его заряду m/z (12, 13, 28, 29, 44, 45, 46 и 47) с дальнейшим расчетом соответствующих изотопных отношений $R_{12/13}$, $R_{28/29}$, $R_{44/45}$, $R_{46/47}$.

Экспериментальная часть

Анализ выполнен на газовом хроматографе Trace GC Ultra с квадрупольным масс-спектрометром Trace DSQ. Основные параметры метода анализа приведены в таблице 1. В качестве объекта исследования использован диоксид углерода марки 4,0 («НИИ КМ», РФ). Образцы газа готовили путем продувки CO₂ пенициллиновых флаконов объемом 20 см³ через редуктор в течение 5 мин. Далее, не прекращая тока газа, флаконы плотно закупоривали резиновыми пробками. Из флаконов хроматографическим шприцем объемом 20 мкл отбирали пробы для последующего анализа. Перед вводом пробы в хромато-масс-спектрометр шприц

продували отбираемой пробой в трехкратном объеме шприца.

Таблица 1. Параметры хромато-масс-спектрометра при изотопном анализе диоксида углерода

Параметр	Значение
Ионизация	Электронный удар
Температура источника ионов, °С	200
Режим съема масс-спектра	Полный
Диапазон m/z	10 – 100
Скорость сканирования, а.е.м./с	500
Настройка ионной оптики	Автоматическая
Время съема хроматограммы, мин	15
Газ-носитель	Гелий 99,9999 %
Ввод пробы	Ручной
Объем пробы, мкл	10

Хроматограмма, полученная в ходе анализа исследуемого диоксида углерода (рис. 1), обладает единственным пиком, максимум интенсивности которого соответствует времени выхода $\tau = (1,18 \pm 0,01)$ мин.

Для обработки масс-спектра была выбрана область хроматограммы (1,15 – 1,23) мин, границы которой соответствуют полувисоте хроматографического пика CO₂. При этом коррекция фона произведена с использованием сигнала,

приходящегося на $\tau = 1,12$ мин. Полученный масс-спектр (рис. 2) соответствует данным [7] и идентифицируется библиотекой хромато-масс-спектрометра как диоксид углерода, что указывает на корректность выполненного анализа.

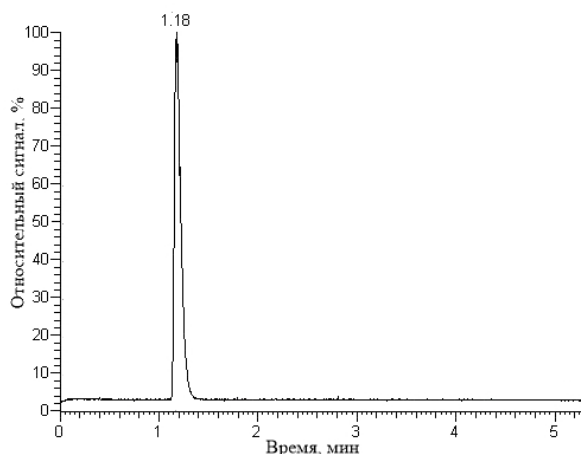


Рис. 1. Пример хроматограммы пробы диоксида углерода.

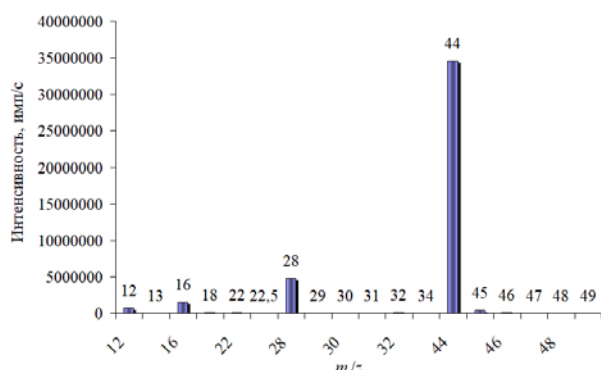


Рис. 2. Пример масс-спектра пробы диоксида углерода.

По полученному масс-спектру были выявлены следующие пары ионов, содержащих углерод: $^{12}\text{C}^+ - ^{13}\text{C}^+$ ($m/z = 12; 13$), $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{++} - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{++}$ ($m/z = 22; 22,5$), $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ($m/z = 28; 29$), $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$ ($m/z = 30; 31$), $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ($m/z = 44; 45$), $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ ($m/z = 46; 47$), $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^+$ ($m/z = 48; 49$). Очевидно, что пары $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{++} - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{++}$ и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^+$ непригодны для изотопного анализа, так как образование двухзарядных ионов менее стабильно и может приводить к спорным моментам при случайном дрейфе масс, превышающем 0,1 а.е.м., а ионы, содержащие в качестве кислорода только изотоп ^{18}O , имеют критически низкую распространенность в случае природного изотопного

состава кислорода в исследуемом газе. Стабильность анализа при использовании остальных пар ионов можно оценить по постоянству измеряемого изотопного отношения соответствующей пары ионов

$$R = \frac{I_{(12)}}{I_{(13)}} \quad (1)$$

где R – измеренное изотопное отношение; $I_{(12)}$ и $I_{(13)}$ – значения интенсивностей ионов, включающих в себя, соответственно, изотопы ^{12}C и ^{13}C , имп/с.

При использовании величины R , делая допущение, что ее отличие пренебрежимо мало от истинного изотопного отношения $R_{\text{ист}}$, концентрацию изотопа ^{13}C можно рассчитать следующим образом

$$[^{13}\text{C}] = \frac{100}{1 + R} \quad (2)$$

где $[^{13}\text{C}]$ – концентрация изотопа ^{13}C , % ат.

Стабильность полученных значений R при использовании разных пар ионов показана на рис. 3. По данным, полученными методом ГХ-МС для измеренных изотопных отношений $R_{12/13}$, $R_{28/29}$, $R_{44/45}$ и $R_{46/47}$ (рис. 3), наиболее стабильные результаты имеют место для изотопных отношений $R_{28/29}$ и $R_{44/45}$, соответствующих парам ионов $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ и $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$,

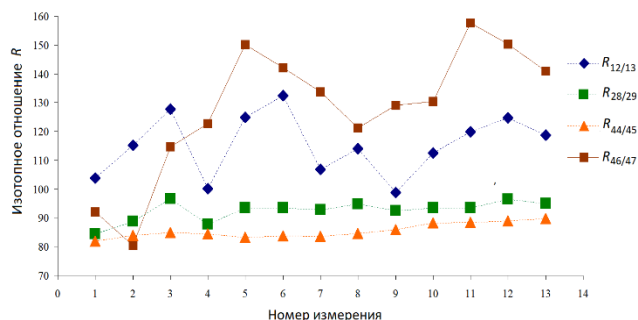


Рис. 3. Стабильность измеряемых значений изотопного отношения R .

Это объясняется наибольшей интенсивностью соответствующих сигналов в масс-спектре (рис. 2) и наиболее высокой распространенностью указанных ионов, получаемых при ионизации CO_2 электронным ударом в случае природного изотопного состава углерода и кислорода в газе. В соответствии со сделанным допущением о незначительном отличии измеренного и истинного изотопных отношений можно выполнен расчет концентрации изотопа ^{13}C по уравнению (2), результаты которого показаны в таблице 2.

Таблица 2. Расчет концентрации изотопа ^{13}C в диоксиде углерода

Ионная пара	Изотопное отношение R	Концентрация изотопа ^{13}C [^{13}C], % ат.	ОСКО, %
$^{12}\text{C}^+ - ^{13}\text{C}^+$	115 ± 11	$0,866 \pm 0,081$	9,4
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$	$92,5 \pm 3,6$	$1,071 \pm 0,043$	4,0
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	$85,5 \pm 2,5$	$1,157 \pm 0,033$	2,9
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	128 ± 23	$0,80 \pm 0,17$	14,6

Наилучшая точность при измерении [^{13}C] в CO_2 получена, как видно из таблицы, для пар ионов $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ и $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, для которых значения ОСКО составили 3-4 %.

Заключение

В качестве заключения следует отметить, что наиболее стабильные результаты измерений концентрации ^{13}C присущи парам ионов $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ и $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, что обусловлено их наибольшей распространенностью в условиях выполненного исследования. При этом расхождение результатов расчета концентрации изотопа ^{13}C для этих пар составляет 7,47 % отн., что можно считать удовлетворительным результатом. Однако, если в пробе анализируемого газа будет присутствовать некоторое количество молекулярного азота или иных соединений, дающих при электронном ударе осколочные ионы типа N_2^+ , от применения пары ионов $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+ - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ следует отказаться из-за возникновения изобарных интерференций.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП им. Д.И. Менделеева по гранту Минобрнауки РФ N 13.ЦКП.21.0009

Список литературы

1. Amigo J.M., Skov T., Coello J., MasPOCH S., Bro R. Solving GC-MS problems with PARAFAC2 // Trends in Analytical Chemistry. 2008. Vol. 27. No. 8. P. 714-725.

2. Крылов А., Лопушанская Е., Александрова А.,

Конопелько Л. Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением // Аналитика. 2012. № 3. С. 6-16.

3. Qiao Y., Zhang J., Shang J., Zhu H., Wang D., Yang C., Zhang Y. GC-MS-based identification and statistical analysis of liposoluble components in the rhizosphere soils of *Panax notoginseng* // RCS Advances. Vol. 9. P. 20557-20564. DOI: 10.1039/c9ra02110h.

4. Поваров В.Г., Копылова Т.Н., Соколова О.Б., Чукаева М.А., Оболонская Э.В. Определение изотопного состава никеля методом ГХ-МС // Геология, геоэкология, эволюционная география. 2018. Т. 17. С. 145-149.

5. Антохин А.М., Акснова Ю.Б., Кузнецова О.В., Василевский С.В., Гончаров В.М., Ихалайнен А.А. Масс-спектрометрическое определение отношений распространенностей изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ лимонника китайского в зависимости от региона его произрастания // Масс-спектрометрия. 2014. Т. 11. № 3. С. 169-174.

6. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Любельская И.Е., Тун К.У. Особенности определения изотопного состава углерода в газообразном CO_2 при его контакте с жидкими органическими матрицами // Микроэлементы в медицине. 2010. Т. 11. № 3-4. С. 90-94.

7. NIST Chemistry WebBook: [Электронный ресурс] URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Mask=200#Mass-Spec> (Дата обращения: 03.04.2023).

УДК 544.35 + 544-971.2

Борисов М.Д., Морозова Д.А., Князева А.С., Иванов П.И., Хорошилов А.В.

Исследование поглощения диоксида углерода водными растворами моноэтаноламина

Борисов Максим Дмитриевич – студент 6-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Морозова Дарья Антоновна – студентка 5-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Князева Александра Сергеевна – студентка 5-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Хорошилов Алексей Владимирович – кандидат химических наук, директор ЦКП и. Д.И. Менделеева.
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

Khoroshilov.a.v@muctr.ru

В статье приведены экспериментальные результаты насыщения водных растворов моноэтаноламина диоксидом углерода при температуре 20 °С и атмосферном давлении в диапазоне концентраций моноэтаноламина (1 – 3) М. Показано, что значение мольного отношения с увеличением концентрации моноэтаноламина линейно уменьшается в изученном интервале концентрации от $r = (0,76 \pm 0,02)$ до $r = (0,63 \pm 0,01)$ моль/моль. Методами времени истечения в капилляре и денситометрии определены значения, соответственно, значения вязкости и плотности исходных и насыщенных углекислым газом водных растворов моноэтаноламина при температуре 20 °С.

Ключевые слова: диоксид углерода, моноэтаноламин, карбамат, мольное отношение, вязкость, плотность

INVESTIGATION OF CARBON DIOXIDE ABSORPTION BY AQUEOUS SOLUTIONS OF MONOETHANOLAMINE

Borisov M.D., Morozova D.A., Knyazeva A.S., Ivanov P.I., Khoroshilov A.V.

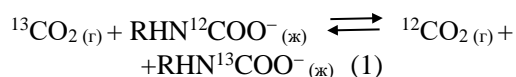
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents experimental results of saturation of aqueous solutions of monoethanolamine with carbon dioxide at a temperature of 20 °C and atmospheric pressure in the range of concentrations of monoethanolamine (1-3) M. It is shown that the value of the molar ratio decreases linearly with an increase in the concentration of monoethanolamine in the studied concentration range from $r = (0.76 \pm 0.02)$ to $r = (0.63 \pm 0.01)$ mole/mole. The values of the viscosity and density of the initial and carbon dioxide-saturated aqueous solutions of monoethanolamine were determined at a temperature 20 °C.

Keywords: carbon dioxide, monoethanolamine, carbamate, molar ratio, viscosity, density.

Введение

Одним из способов разделения изотопов углерода является карбаматный процесс [1-4]. В основе способа – образование карбамата амина при взаимодействии первичного или вторичного амина с диоксидом углерода CO_2 с промежуточным образованием карбаминовой кислоты. При этом химический изотопный обмен протекает с концентрированием изотопа ^{13}C в карбамат-анионе, то есть в фазе раствора карбамата, например:



В работе [5] методом ИК-Фурье спектроскопии было определено образование карбамата при взаимодействии моноэтаноламина (МЭА) с диоксидом углерода, причем значение мольного отношения составило при 20 °С $r = (0,455 \pm 0,023)$ моль CO_2 / моль МЭА, что довольно близко к теоретическому значению $r = 0,5$ моль/моль. Работа посвящена определению зависимости мольного отношения r от концентрации МЭА в его водных растворах, а также определению значений динамической вязкости и плотности водных растворов МЭА после поглощения ими CO_2 .

Экспериментальная часть

Экспериментальное определение значений мольного отношения при различной концентрации МЭА в водном растворе выполнено с использованием термостатируемой проточной ячейки при барботаже газа (рис. 1), в соответствии с методикой [6]. Поглощение диоксида углерода определялось по изменению массы ячейки, а значение мольного отношения r рассчитывали с учетом поправки на количество CO_2 в газовом пространстве ячейки и количества CO_2 , поглощенного водой:

$$r = \frac{n_{\text{CO}_2(\Sigma)} - n_{\text{CO}_2(\text{г})} - n_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})}}{n_{\text{МЭА}}} = \frac{n_{\text{CO}_2(\text{МЭА})}}{n_{\text{МЭА}}} \quad (2)$$

где $n_{\text{CO}_2(\Sigma)}$, $n_{\text{CO}_2(\text{г})}$, $n_{\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})}$, $n_{\text{CO}_2(\text{МЭА})}$ – суммарное количество молей CO_2 в ячейке, количество молей CO_2 в газовом пространстве ячейки, количество молей CO_2 , поглощенных водой, и количество молей CO_2 , поглощенных МЭА, соответственно; $n_{\text{МЭА}}$ – количество молей МЭА в ячейке.

Определение плотности ρ водных растворов до и после насыщения диоксидом углерода проведено на автоматическом денситометре DDM 2910, а динамическая вязкость μ растворов до и после их насыщения диоксидом углерода определялась как произведение плотности ρ и кинематической вязкости

v, измеренной по времени истечения жидкости в капилляре стеклянного вискозиметра ВПЖ-1.

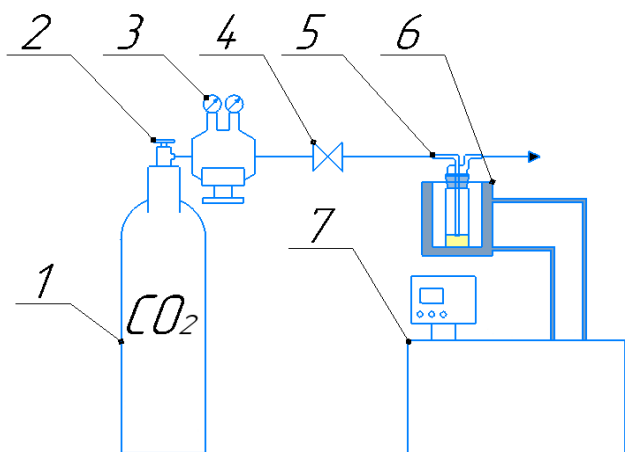


Рис. 1. Схема установки насыщения раствора МЭА диоксидом углерода: 1 – баллон с диоксидом углерода; 2 – вентиль баллона; 3 – редуктор; 4 – кран тонкой регулировки газового потока; 5 – проточная ячейка; 6 – термостатируемый стакан; 7 – термостат.

Полученная зависимость $r = f(C_{\text{МЭА}})$ представлена на рис. 2 и описывается в исследованном диапазоне концентраций МЭА эмпирическим уравнением (3).

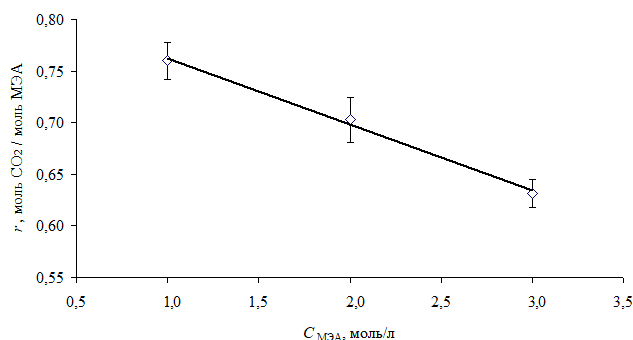


Рис. 2. Зависимость мольного отношения от концентрации МЭА в растворе.

$$r = -641 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{МЭА}} + 0,8263 \quad (3)$$

где r – мольное отношение, моль CO_2 / моль МЭА; $C_{\text{МЭА}}$ – концентрация МЭА в водном растворе, моль/л; коэффициент корреляции $r = 0,9960$.

Значения плотности ρ и динамической вязкости μ водных растворов МЭА до и после насыщения диоксидом углерода представлены на рис. 3 и рис. 4 и описываются эмпирическими уравнениями (4), (5) и (6), (7), соответственно.

$$\rho_{\text{исх}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{МЭА}} + 0,9977 \quad (4)$$

$$\rho_{\text{нас}} = 26 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{МЭА}} + 1,011 \quad (5)$$

где $\rho_{\text{исх}}$ и $\rho_{\text{нас}}$ – плотность водных растворов МЭА до и после насыщения, соответственно, г/см³;

$C_{\text{МЭА}}$ – концентрация МЭА в водном растворе, моль/л; коэффициент корреляции для уравнения (4) равен 0,9986, для уравнения (5) – 0,9996.

$$\mu_{\text{исх}} = 0,9828 \cdot \exp(0,1916 \cdot C_{\text{МЭА}}) \quad (6)$$

$$\mu_{\text{нас}} = 0,9883 \cdot \exp(0,2859 \cdot C_{\text{МЭА}}) \quad (7)$$

где $\rho_{\text{исх}}$ и $\rho_{\text{нас}}$ – динамическая вязкость водных растворов МЭА до и после насыщения, соответственно, мПа·с; $C_{\text{МЭА}}$ – концентрация МЭА в водном растворе, моль/л; коэффициент корреляции для уравнения (6) равен 0,9999, для уравнения (7) – 0,9998.

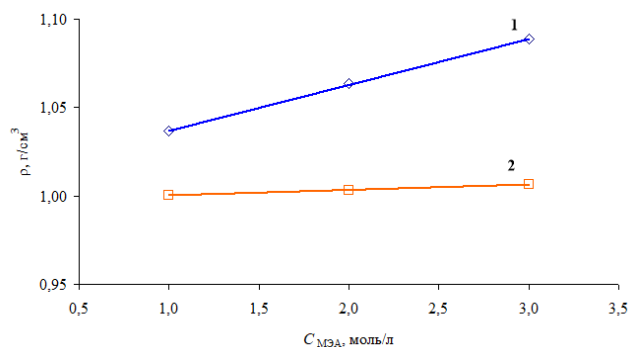


Рис. 3. Зависимость плотности от концентрации МЭА в растворе: 1 – после насыщения; 2 – до насыщения.

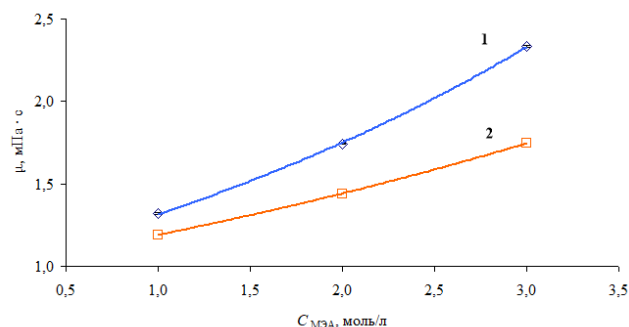


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от концентрации МЭА в растворе: 1 – после насыщения; 2 – до насыщения.

Заключение

Полученная зависимость мольного отношения r от концентрации $C_{\text{МЭА}}$ МЭА в водном растворе (рис. 2) показывает уменьшение мольного отношения от $r = (0,760 \pm 0,018)$ моль CO_2 / моль МЭА до $r = (0,632 \pm 0,014)$ моль CO_2 / моль МЭА, что свидетельствует об увеличении степени диссоциации карбамата амина при снижении концентрации МЭА в растворе и увеличении доли диоксида углерода в растворе в виде карбаминовой кислоты. При этом стоит упомянуть о возможном влиянии воды не только в качестве растворителя, но и в качестве реагента при поглощении CO_2 водным раствором МЭА. Так в работе [7] рассматривается механизм реакции образования карбамата МЭА в водном растворе, когда помимо карбамата амина и карбаминовой кислоты образуется и бикарбонат МЭА, что в рамках настоящей работы также может являться

объяснением изменения величины r при снижении концентрации МЭА в водном растворе. Вместе с этим следует отметить ценность полученных данных, относящихся к плотности (рис. 3) и динамической вязкости (рис. 4) исследованных растворов, измеренных с высокой точностью, что в свою очередь представляет интерес с точки зрения контроля потока жидкой фазы и определения величины задержки жидкости на контактном устройстве при использовании рассматриваемого раствора в карбаматном способе разделения изотопов углерода.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП им. Д.И. Менделеева по гранту Минобрнауки РФ N 13.ЦКП.21.0009

Список литературы

1. Agraval J.P. Fractionation of oxygen-18 and carbon-13 isotopes by chemical exchange of carbon dioxide with amine carbomates // Separation Science and Technol. 1971. Vol. 6. No. 6. P. 819-829.
2. Agraval J.P. Enrichment of carbon-13 by chemical exchange of carbon dioxide with amine carbomates in nonaqueous solvents // Separation Science and Technol. 1971. Vol. 6. No. 6. P. 831-839.
3. Тун Ко У, Зо Е Наинг, Вей Ян У, Чередниченко С.А., Хорошилов А.В. Комплексообразующая способность раствора амина в системах «газообразный CO_2 – жидкий аминокомплекс с диоксидом углерода» // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 8. С. 75-79.
4. Тун Ко У, Любельская И.Е., Чередниченко С.А., Хорошилов А.В. Исследование сорбционной емкости по CO_2 растворов n -дибутиламина в ацетонитриле для карбаматного способа разделения изотопов углерода // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. 23. № 9. С. 21-24.
5. Борисов М.Д., Фролова С.И., Иванов П.И., Хорошилов А.В. Образование карбамата моноэтаноламина при его взаимодействии с диоксидом углерода // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 9. С. 71-72.
6. Хорошилов А.В., Иванов П.И., Решетова О.В., Смольникова К.И. Особенности исследований образования молекулярных комплексов галогенидов бора // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 9. С. 137-139.
7. Matsuzaki Y., Yamada H., Chowdhury F.A., Higashii T., Kazama S., Onoda M. Abinitio study of CO_2 capture mechanisms in monoethanolamine aqueous solution: reaction pathways from carbamate to bicarbonate // Energy Procedia. 2013. Vol. 37. P. 400-406.

УДК 66.081

Глотов М.С., Коновалов Н.И., Мосеева В.С., Букин А.Н.

Исследование структуры потоков в смешанных слоях катализатора и насадки

Глотов Михаил Сергеевич - студент 5 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Коновалов Никита Ильич – студент 4 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Мосеева Валерия Сергеевна – к.т.н., м.н.с. кафедры технологии изотопов и водородной энергетики
 blacklee@mail.ru;

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.

Разработана математическая модель, описывающая структуру потока жидкости в смешанном слое гидрофильной насадки и гидрофобного катализатора. Алгоритм расчета построен по принципу случайных блужданий по кубической решетке. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными по доле смоченной поверхности насадки и времени пребывания потока жидкости в колонне показало хорошую сходимость.

Ключевые слова: гидрофобный катализатор, насадочно-каталитический слой, гидродинамика потоков.

INVESTIGATION OF THE FLOW STRUCTURE IN MIXED CATALYST AND PACKING BEDS

Glotov M.S., Kononov N.I., Moseeva V.S., Bukin A.N.

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

A mathematical model has been developed that describes the structure of a liquid flow in a mixed layer of a hydrophilic packing and a hydrophobic catalyst. The calculation algorithm is based on the principle of random walks on a cubic lattice. Comparison of the simulation results with experimental data on the fraction of the wetted surface area of packing and the residence time of the flow liquid in the column showed good convergence.

Keywords: hydrophobic catalyst, packed catalytic layer, flow hydrodynamics.

Введение

Основной сложностью моделирования и эксплуатации противоточных колонн с комбинированным слоем гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки является оценка влияния структуры потоков на массообменные характеристики колонны. Для описания гидродинамики потоков в насыпных колоннах обычно применяются следующие модели: полуэмпирический анализ на основе критериального подобия лабораторных и промышленных установок, метод случайных блужданий [1-3], теория перколяции [4], метод компьютерной вычислительной гидродинамики [5]. Развитие вычислительных мощностей компьютеров позволило заметно повысить точность расчета и предсказания гидродинамических параметров насадочных регулярных и нерегулярных слоев. Сложность применения готовых программных решений заключается в необходимости точного знания большого количества физически трудно измеряемых констант. На практике для повышения эффективности расчетных моделей в их алгоритмы закладывают критериальные выражения, полученные при исследовании процесса на лабораторных установках.

Целью настоящей работы стала разработка математической модели для описания структуры потоков в смешанных слоях гидрофобных и гидрофильных элементов на основе метода случайных блужданий по кубической решетке.

Модель

Математическая программа «Column» предназначена для описания движения потока жидкости или метки трассера через смешанные насадочно-каталитические слои. При построении модели используются допущения перколяционной теории с направленными связями. Порядок вычислений заключается в следующем:

1. Создается простая кубическая решетка со стороной a , вписанная в габариты разделительной колонны диаметром D и высотой H ($d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр насадки):

$$a = d_{\text{экв}} \quad (1)$$

Проводится случайное заполнение ячеек решетки элементами катализатора согласно его объемной доле $\epsilon_{\text{кат}}$ в исследуемой загрузке. Движение потока жидкости через ячейки с катализатором запрещено;

2. Связи между свободными от катализатора ячейками устанавливаются по плоскостям, ребрам и вершинам. Поток жидкости может двигаться исключительно в направлении сверху вниз. Жидкость с расходом L подается в центральное верхнее сечение колонны и по мере движения сверху вниз заполняет ячейки колонны. При этом сумма локальных потоков L_i во всех ячейках k -ого сечения равен исходному потоку орошения:

$$L = \sum L_{k,i} \quad (2)$$

3. Время пребывания t_i потока (или трассера) в колонне определяется величинами статической

$\Delta H_{\text{стат}}$ и динамической $\Delta H_{\text{дин}}$ задержек насадки по жидкой фазе:

$$t_i = \frac{\Delta H_{\text{дин},i}}{L_i} \cdot (1 + e) \quad (3)$$

4. Параметр e необходим для построения кривой отклика и характеризует вероятность того, что трассер не покинет ячейку вместе с потоком жидкости и перейдет из динамической задержки в статическую (для самого потока жидкости $e=0$):

$$e = \frac{\Delta H_{\text{дин}}}{\Delta H_{\text{дин}} + \Delta H_{\text{стат}}} \quad (4)$$

5. Также была добавлена возможность указать минимальный возможный локальный поток L_m для ячеек, который не допускает дальнейшего разбиения по нижележащим ячейкам. Под минимальным потоком L_m понимается количество жидкой фазы $V_{\text{мин}}$, достаточной для формирования устойчивой пленки жидкости на поверхности всех насадочных ячеек в любом k -ом сечении колонны:

$$L_m = \sum V_{\text{мин},k,i} \quad (5)$$

Экспериментальная часть

Первым этапом работы стало моделирование смачивания потоком жидкости чистого насадочного слоя без добавления катализатора. Полученные значения по доле смоченной поверхности α_i сравнивались с литературными данными для следующих случаев:

1. Колонна представляет собой объемную 3D решетку, ограниченную цилиндром [6]:

$$\alpha_i = \left(1 - \frac{n}{N}\right) \delta(L_i) + \left(\frac{n}{NL_m}\right) \frac{\Gamma\left(\frac{L}{L_m} + 1\right) \left(\frac{L_i}{L_m}\right)^{\frac{L_i}{L_m} - 1} \left(1 - \frac{L_i}{L_m}\right)^{\frac{L}{L_m} - \frac{L_i}{L_m}}}{\Gamma\left(\frac{L}{L_m} + 1\right) \Gamma\left(\frac{L_i}{L_m} + 1\right)} \quad (6)$$

2. Колонна представляет собой плоскую (1 слой) решетку [7]:

$$\alpha_i = \frac{L_m}{L + L_m} \left(\frac{L}{L + L_m}\right)^{L_i/L_m} \quad (7)$$

При расчете по программному коду «Column» использовались следующие значения: $\varepsilon_{\text{кат}} = 0$ %; $N_{\text{дин}} = 4,9$ об.%; $N_{\text{стат}} = 5,2$ об.%, $L = 1$. Сравнение расчетных значений и литературных данных представлено на рисунках 1 и 2.

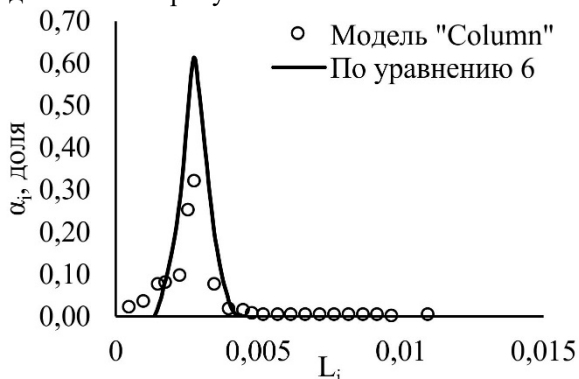


Рисунок 1 – Зависимость доли смоченной поверхности α_i от локальной плотности орошения L_i ($L_m = 3,52 \cdot 10^{-4}$).

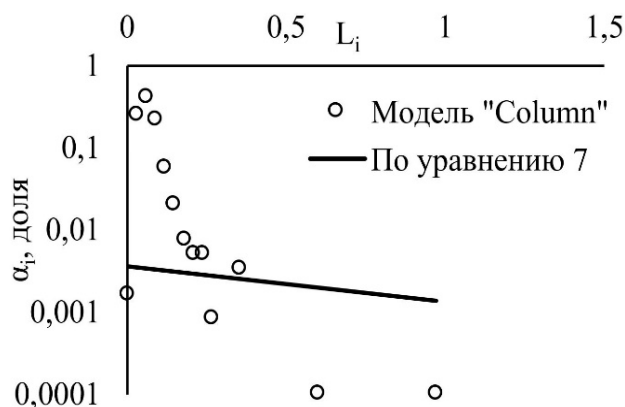


Рисунок 2 – Зависимость доли смоченной поверхности α_i от локальной плотности орошения L_i в плоском случае ($L_m = 3,52 \cdot 10^{-4}$).

Из представленных на рисунке 1 данных видно, что при выбранных параметрах моделирования ($L_m = 0,000352$) основная доля насадочного слоя (около 35%) для объемной колонны будет смочена потоком жидкости с локальным расходом L_i в 10 раз превышающим выбранную минимальную плотность орошения L_m . Полученные расчетные значения удовлетворительно совпадают с результатами моделирования, выполненными в работе [6]. Результат моделирования для плоского случая противоречат литературным данным, где зависимость имеет линейный характер (рисунок 2).

Верификация модели

Для верификации модельных значений было проведено их сравнение с экспериментальной кривой отклика при импульсном вводе трассера (рисунок 3) в колонну (диаметр $D=46$ мм, высота насыпного слоя $H=400$ мм, $V=664$ см³), заполненную смесью гидрофобного катализатора РХТУ-ЗСМ (Pt/СДВБ, диаметр гранул – 0,8÷1,2 мм) и гидрофильной спирально-призматической насадкой из нержавеющей стали (размер элемента – 3х3х0,2 мм, $d_{\text{экв}}=2$ мм). В качестве возмущающей метки использовался 0,1 М раствор NaCl, который подавался на вход в колонну, а концентрация NaCl на выходе из колонны определялась кондуктометрическим методом. Подробное описание экспериментального стенда и методика обработки данных представлены в работе [8]. При моделировании кривой отклика были выбраны следующие параметры: $d_{\text{экв}}=a=2$ мм; $S_{\text{ячейки}}=0,126$ см²; $D=23$ ячейки; $H=200$ ячеек; $\varepsilon_{\text{кат}}=20$ об. %; $\Delta H_{\text{дин}} = 9,0$ об.%; $\Delta H_{\text{стат}} = 4,9$ об.%, $L = 1$ (18,5 мл/ч в натурном эксперименте), $L_m=0,000286$. Величина статической $\Delta H_{\text{стат}}$ и динамической $\Delta H_{\text{дин}}$ задержек определялась предварительно экспериментальным способом.

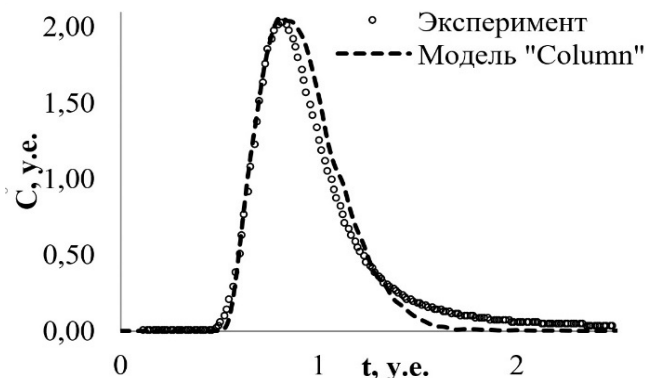


Рисунок 3 – Расчетная и экспериментальная кривые отклика.

Из представленных на рисунке 3 данных видно, что при значении параметра L_m , равном 0,000286, наблюдается хорошее совпадение экспериментальной и модельной кривых отклика. Незначительное расхождение нисходящих ветвей кривых отклика может быть обусловлено погрешностями в экспериментальной методике и допущениями модели.

Выводы из работы

На основе проведенного исследования показана перспективность использования метода случайных блужданий для описания процесса движения жидкости через насыпной насадочный слой. Функционал расчетного кода «Column» позволяет учитывать влияние параметров загрузки и физико-химических характеристик контактных элементов на равномерность орошения насыпного слоя. Проведенные расчеты коррелируют с

литературными данными и воспроизводят результаты натурального эксперимента по определению времени пребывания потока жидкости в насадочной колонне.

Список литературы

1. Badreddine A.A., Henrk P. Very Large Lattice Model of Liquid Mixing in Trickle Beds Badreddine // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1986. Vol. 25. № 1. P. 108.
2. Barnett V. Simple Random Walk on Parallel Axes Moving at Different Rates // J. Appl. Probab. 1975. Vol. 12. № 3. P. 466.
3. Daw C.S., Halow J. Random walk model for biomass particle mixing in bubbling fluidized beds // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53, № 41. P. 15836.
4. Kraub T., Hofmann H. Some experiences with the application of the percolation concept for modelling trickle-bed fluid dynamics // Chem. Eng. Process. 1994. Vol. 33. № 2. P. 67.
5. Gorshkova E. et al. Three-phase CFD-model for trickle bed reactors // Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul. 2012. Vol. 13. № 6. P. 397.
6. Fox R. On the Liquid Flow Distribution in Trickle-Bed Reactors // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. P. 2413–2419.
7. Platzer B. Hydrodynamics of Trickle-Beds. The Percolation Theory // Chem. React. Des. Technol. 1986. Vol. 82, № 8. P. 539–578.
8. А.Н. Букин, А.А. Романенко, В.С. Мосеева, С.А. Марунич, Ю.С. Пак М.Б.Р. Метод случайных блужданий применительно к описанию структуры потоков в насадочно-каталитических колоннах // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56, № 5. С. 524–531.

УДК 546.59: 546.57: 544.478

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

Термопрограммируемое восстановление и окисление в исследовании наночастиц серебра и золота

Ефимов Сергей Андреевич – студент;

Фоминых Арина Александровна – студент;

Пшеницын М.Б. – аспирант;

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

Боева Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры; olga_boeva@mail.ru.

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

В работе исследованы свойства наночастиц серебра и золота с помощью термопрограммируемых методов восстановления и окисления. Получены профили восстановления и окисления моно- и биметаллических частиц, а также частиц системы core-shell. Выявлено, что способ нанесения компонентов и их соотношение влияют на свойства получаемых частиц.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, золото, биметаллические наночастицы

TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION AND OXIDATION IN THE STUDY OF SILVER AND GOLD NANOPARTICLES

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

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

The properties of silver and gold nanoparticles have been studied using temperature programmed reduction and oxidation methods. The profiles of reduction and oxidation of mono- and bimetallic particles, as well as particles of the core-shell system are obtained. It is revealed that the method of application of components and their ratio affect the properties of the resulting particles.

Key words: nanoparticles, silver, gold, bimetallic nanoparticles

Введение

Ранее нами исследованы биметаллические катализаторы на основе меди и золота Au_nCu_m . Было обнаружено проявление синергетического эффекта в каталитических свойствах биметаллических катализаторов в реакции H_2-D_2 обмена по сравнению со свойствами монометаллических образцов, полученных в идентичных условиях [1]. Дальнейшим направлением наших исследований стало исследование биметаллических каталитических систем на основе серебра и золота Au_nAg_m , при этом отдельное внимание было уделено исследованию стадий синтеза и структуры частиц активного компонента, а также влиянию варьирования отдельных параметров методики нанесения активных компонентов. Применяемые в данной работе методы термопрограммируемого восстановления/окисления (ТПВ/ТПО) [2, 3] чувствительны к структуре катализатора и весьма информативны, а также достаточно просты в технологическом оформлении.

Методика исследования

Образцы синтезировались методом пропитки носителя растворами прекурсоров (нитрат серебра $AgNO_3$ и тетрахлораурат водорода $HAuCl_4$). В качестве носителя взят $\gamma-Al_2O_3$ с удельной поверхностью 220-240 m^2/g марки «трилистник» Редкинского катализаторного завода.

При синтезе образцов биметаллических катализаторов использовались следующие вариации методики: 1) совместное нанесение серебра и золота; 2) последовательное нанесение. При последовательном нанесении носитель сначала пропитывался солью одного металла (серебра/золота), затем образец подвергался прокаливанию при температуре 350 °С для разложения прекурсора и формирования на поверхности частиц металла, далее на образец пропитывался раствором соли другого металла (золота/серебра), после чего образец вновь прокаливался. Состав прекурсоров катализаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав прекурсоров катализаторов

Наименование	Содержание серебра, масс. %	Содержание золота, масс. %	Мольное отношение компонентов Au:Ag
Ag	100	-	-
Au	-	100	-
$Au@Ag^1$	35,4	64,6	1:1
$Ag@Au^2$	35,4	64,6	1:1
$AuAg (1:1)^3$	35,4	64,6	1:1
$AuAg (3:1)^3$	15,5	84,5	3:1
$AuAg (1:3)^3$	62,2	37,8	1:3

¹ – последовательное нанесение: первым наносилось серебро, затем золото

² – последовательное нанесение: первым наносилось золото, затем серебро

³ – совместное нанесение

Исследование полученных образцов проводилось в стеклянной вакуумной установке в условиях программируемого нагрева со скоростью 10 °С/мин.

Стадия разложения контролировалась по скорости газовыделения при разложении прекурсоров. При исследованиях процесса разложения прекурсоров нагрев проводился в условиях динамического вакуума, величина которого в условиях эксперимента была пропорциональна скорости газовыделения, сопровождающего разложение прекурсоров.

При ТПВ/ТПО исследованиях использовалась вариация методики в статических условиях, нагрев проводился в среде водорода или кислорода при начальном давлении порядка 1 Торр. Скорость поглощения газа фиксировалась по падению давления. Газообразные продукты реакций улавливались в ловушках, охлаждаемых жидким азотом, и не оказывали влияния на показания датчика давления. ТПВ/ТПО измерения выполнялись циклически до получения воспроизводимых линий, причём после получения каждой линии остатки газа откачивались при максимальной температуре эксперимента до достижения вакуума порядка $1 \cdot 10^{-5}$ Торр, после чего образец охлаждался в вакууме.

Результаты и их обсуждение

Термопрограммируемое разложение

Линии разложения прекурсоров (рис. 1) при синтезе монометаллических образцов катализаторов характеризуются пиками при температурах 135 и 170 °С для катализаторов на основе золота и пиком при 185 °С для серебряного катализатора.

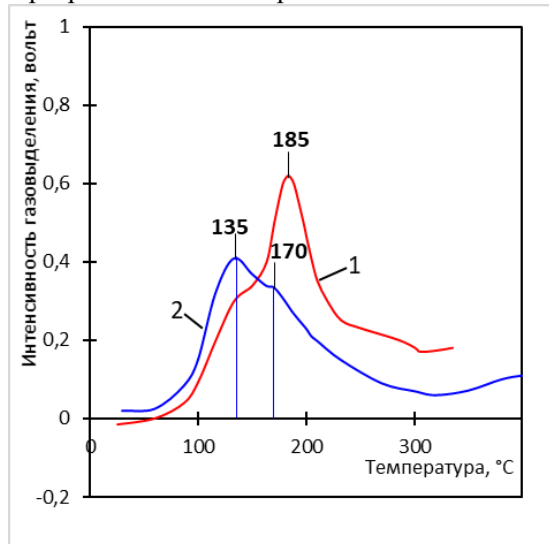


Рис. 1. Сравнение линий разложения образцов: 1 – Ag; 2 – Au.

Линии разложения прекурсоров для ряда образцов биметаллических катализаторов с различным мольным соотношением активных компонентов характеризуются пиками при температурах 195 – 205 °С (рис. 2), что указывает на взаимное влияние прекурсоров на процесс разложения.

Линии разложения прекурсоров для биметаллических катализаторов, полученных последовательным нанесением компонентов (рис. 3 и 4), симбатны с линиями разложения образцов монометаллических катализаторов, что указывает на то,

что сформировавшиеся на поверхности частицы первого компонента не оказывают заметного влияния на процесс разложения прекурсора второго компонента.

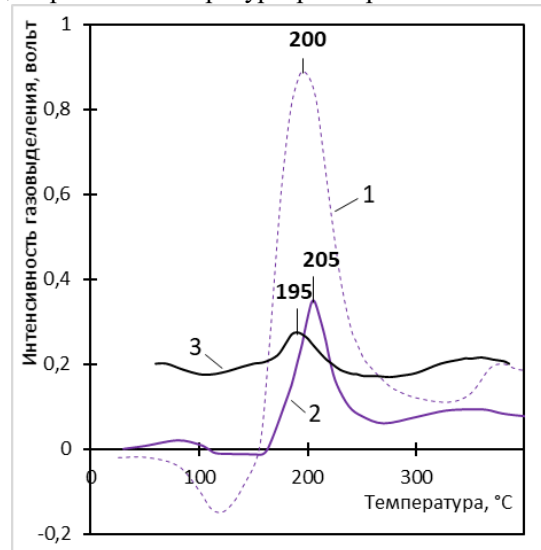


Рис. 2. Сравнение линий разложения образцов: 1 – AuAg (3:1); 2 – AuAg (1:1); 3 – AuAg (1:3).

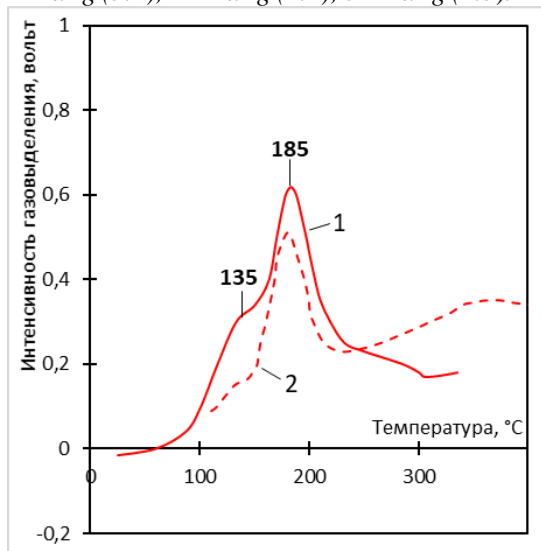


Рис. 3. Сравнение линий разложения образцов: 1 – Ag; 2 – Au@Ag.

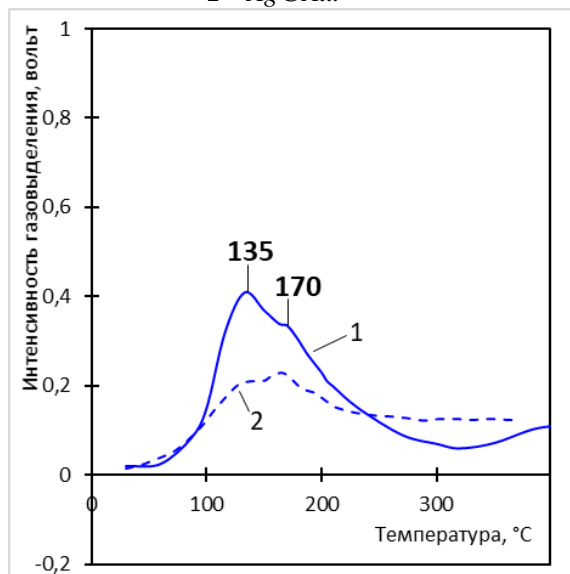


Рис. 4. Сравнение линий разложения образцов: 1 – Au; 2 – Au@Ag.

Термопрограммируемое восстановление/окисление (ТПВ/ТПО)

После стадии разложения прекурсоров, которые в случае серебра и золота приводят к образованию на поверхности металлических частиц, проводились ТПВ/ТПО измерения. Результаты этих измерений представлены на рисунках 5 и 6, из которых видно, что линии, соответствующие биметаллическим образцам, не являются наложением линий, соответствующих монометаллическим катализаторам.

Сопоставление данных, представленных на рисунках 3 и 4 с данными, представленными, на рисунках 5 и 6, указывает на то, что, хотя наличие первого компонента не сказывалось на разложении прекурсора второго компонента, но всё же результатом последовательного нанесения явилось образование биметаллической каталитической системы с неаддитивными по отношению к компонентам свойствами. Неаддитивность свойств как на стадии разложения, так и в ТПВ/ТПО исследованиях проявляется также для образца биметаллического катализатора, полученного совместным нанесением компонентов.

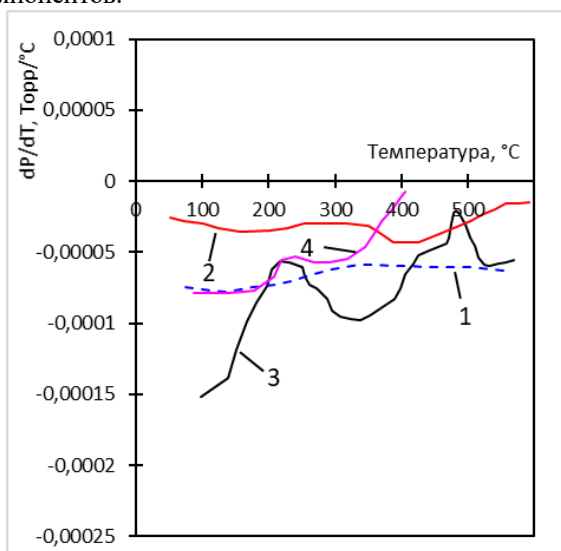


Рис. 5. Сравнение профилей ТПВ образцов: 1 – Ag; 2 – Au; 3 – Ag@Au; 4 – AuAg (1:1).

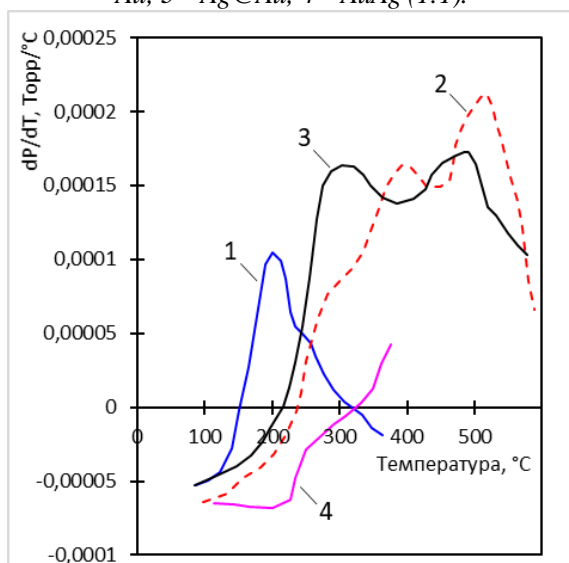


Рис. 6. Сравнение профилей ТПО образцов: 1 – Ag; 2 – Au; 3 – Ag@Au; 4 – AuAg (1:1).

Сказанное выше подтверждает предположение об образовании биметаллических частиц. В то же время нельзя не отметить, что свойства образующихся биметаллических частиц зависят от способа синтеза (рис. 5 и 6, линии 3 и 4).

Также значимые различия в спектрах ТПВ/ТПО отмечались и при исследовании группы образцов полученных совместным нанесением, но с варьируемым соотношением компонентов, что видно из рисунков 7 и 8.

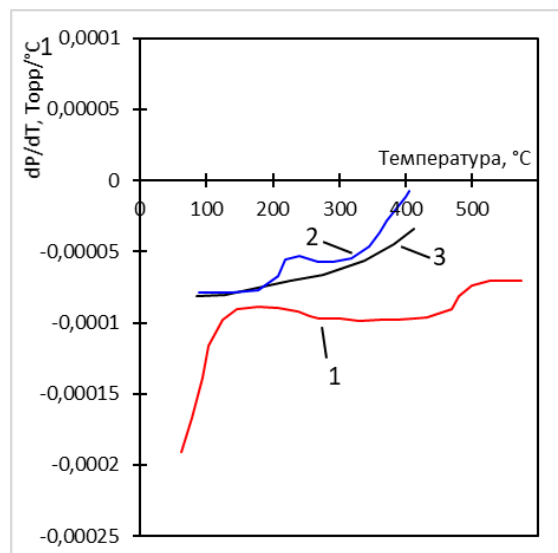


Рис. 7. Сравнение профилей ТПВ образцов: 1 – AuAg (3:1); 2 – AuAg (1:1); 3 – AuAg (1:3).

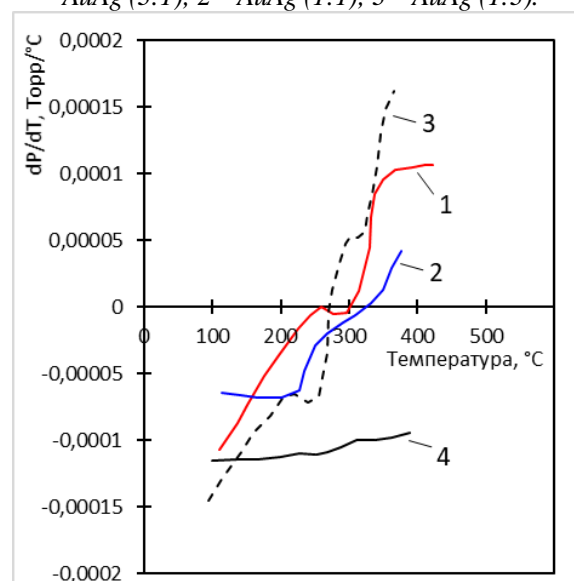


Рис. 8. Сравнение профилей ТПО образцов: 1 – AuAg (3:1); 2 – AuAg (1:1); 3 – AuAg (1:3); 4 – линия ТПО-1-1 AuAg (1:3).

Некоторая неопределенность кроется в характере взаимодействия водорода и кислорода с образцами в ходе экспериментов ТПВ/ТПО. Так при рассмотрении рисунков 5 и 6 обращает на себя внимание несоответствие величин поглощения водорода и кислорода. Вполне логичным могло бы быть объяснение, что поглощение кислорода обусловлено процессами обратимой при максимальной температуре эксперимента адсорбцией. Таким образом, при переходе

от ТПО предыдущего цикла к ТПВ следующего цикла поглощённый кислород удалялся бы при откачке и перед началом ТПО следующего цикла образец был бы готов насыщаться кислородом, при этом стадия ТПВ не влияла бы на воспроизводимость линий ТПО. В действительности же, в ходе специально проведенных экспериментов, в которых стадия ТПВ была опущена и после охлаждения в вакууме вновь напускался кислород, поглощения кислорода не наблюдалось.

Такие эксперименты проводились со всеми образцами и в качестве примера приведены результаты для AuAg (1:3) (рис. 8, линии 3 и 4). Таким образом обработка водородом необходима для воспроизводимости линий ТПО. Логичным выглядит предположение, что процесс постановления происходит при комнатной температуре в момент напуска и уравнивания давления и, поскольку процесс поглощения уже прошел при комнатной температуре, то в ходе нагрева поглощение не наблюдается. Однако этот тезис требует экспериментального подтверждения.

Заключение

В результате исследований было установлено, что различные способы нанесения компонентов позволяют получать наночастицы с разными свойствами, отличными от свойств монометаллических наночастиц.

Выявлено, что изменение соотношения компонентов также может влиять на свойства образующихся наночастиц.

Показано, что поглощение кислорода у биметаллических наночастиц, образованных из золота и серебра, происходит только после предварительного восстановления поверхности.

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. 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.
2. J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen. Temperature programmed reduction and sulphiding. // Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier 79. 1993. P. 401-417.
3. Gervasini A. Temperature Programmed Reduction/Oxidation (TPO/TPR) Methods // Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis / Aurox, A.: New York, USA. 2013. P. 175-195.

УДК 546.1831.4

Затонских А.Д., Идрисов В.О., Жуков А.В., Чижевская С.В.

Синтез маловодного гидроксида циркония методом гетерофазной конверсии

Затонских Анна Дмитриевна, студент 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Идрисов Владислав Олегович, студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Жуков Александр Васильевич, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
e-mail: zhukov.a.v@muctr.ru

Чижевская Светлана Владимировна, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Обсуждается влияние условий синтеза методом гетерофазной конверсии гидроксида циркония из реактивного дигидрата оксонитрата, представляющего собой смесь двух кристаллогидратов. Установлено, что процесс конверсии протекает достаточно быстро, и по реакционной способности реактивный дигидрат оксонитрата сопоставим с октагидратом гидрохлорида циркония. Показано, что переход осадка из гелеобразного состояния в кристаллоподобное происходит в интервале концентраций основания 0,5÷0,7 моль/л. Полученный продукт является маловодным соединением, наследующим морфологию кристаллов исходного оксонитрата.

Ключевые слова: кристаллоподобный гидроксид циркония, гетерофазная конверсия, оксонитрат циркония, основание.

SYNTHESIS OF LOW-WATER ZIRCONIUM HYDROXIDE BY THE METHOD OF HETEROPHASE CONVERSION

Zatonskikh A.D., Idrisov V.O., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

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

The effect of synthesis conditions by heterophase conversion of zirconium hydroxide from reactive oxonitrate dihydrate, which is a mixture of two crystallohydrates, is discussed. It was found that the conversion process proceeds quite quickly, and the reactivity of reactive oxonitrate dihydrate is comparable to zirconium hydroxochloride octahydrate. It is shown that the transition of the precipitate from a gel-like state to a crystal-like state occurs in the range of base concentrations of 0.5-0.7 mol/l. The resulting product is a low-water compound inheriting the crystal morphology of the initial oxonitrate.

Keywords: crystal-like zirconium hydroxide, heterophase conversion, zirconium oxonitrate, base.

Введение

Гидроксид циркония является прекурсором диоксида циркония, применяемого в производстве функциональной и конструкционной керамики, пленочных покрытий, основы для электрохимических сенсоров, люминофоров, композиционных материалов различного назначения и др. Независимо от области применения, порошки диоксида циркония должны обладать определенным фазовым составом, дисперсностью, морфологией и некоторыми другими специфическими характеристиками [1].

При осаждении гидроксида из водных растворов солей циркония растворами оснований образуются объёмные гелеобразные осадки, загрязнённые примесями маточного раствора. Такие осадки трудно фильтруются и их сложно отмыть от примесей. Получить кристаллоподобные хорошо фильтрующиеся гидроксиды циркония позволяет метод гетерофазной конверсии (ГК), в основе которого взаимодействие твёрдой соли (как правило, кристаллогидрата) с раствором основания [2-5].

Поскольку процесс ГК является топохимическим, то продукт реакции – маловодный гидроксид циркония с высоким содержанием металла сохраняет

в той или иной степени морфологические особенности исходного соединения циркония [2].

На примере фтор- и хлорсодержащих соединений циркония ранее было показано, что на процесс их гетерофазной конверсии в гидроксиды оказывает влияние множество факторов: природа и концентрация основания, наличие (или отсутствие) перемешивания в системе, соотношение реагентов, температура, длительность контактирования фаз, размер частиц соединения [3-5]. С учетом особенностей химии циркония, скорость процесса во многом определяется природой исходного соединения. Так, процесс гетерофазной конверсии гексафтороцирконата калия, в котором цирконий находится в составе комплексного аниона, при комнатной температуре длится часами [6], тогда как в случае тетрахлорида циркония, имеющего молекулярную структуру, – секунды [7].

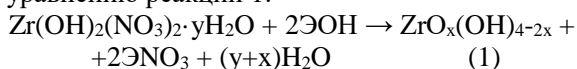
Одним из важнейших соединений в технологии циркония является оксонитрат циркония (ОНЦ), свойства которого определяются количеством кристаллизационной воды и способностью нитрат-иона образовывать наряду с внешнесферными, внутрисферными комплексы. В связи с этим

представляло интерес изучить процесс гетерофазной конверсии реактивного ОНЦ с использованием растворов различных оснований.

Экспериментальная часть

В качестве исходного соединения использовали $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ («ч.д.а.», ТУ 6-09-1406-76), в качестве оснований – водные растворы щелочей: NaOH («х.ч.», ГОСТ 4328-77) и KOH («х.ч.», ГОСТ 24363-80), а также аммиака («ос.ч.», ГОСТ 24147-80).

Гетерофазную конверсию дигидрата оксонитрата циркония растворами оснований проводили при $25 \pm 0,5^\circ C$ в термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой (оптимальная скорость перемешивания фаз подобрана в предварительных экспериментах). Расчет необходимого количества основания для гетерофазной конверсии ОНЦ, представляющего по данным РФА гидроксонитрат циркония, проводили по уравнению реакции 1:



где Э – K, Na, NH_4^+ , $x = 0-1,5$, исходя из предположения о тетрамерной структуре и возможных превращениях стехиометрических форм гидроксидов в процессе старения, по аналогии с оксохлоридом циркония (ОХЦ): α -формы ($Zr(OH)_4$) в β -форму ($ZrO_{0.5}(OH)_3$), γ -форму ($ZrO(OH)_2$) и в δ -форму ($ZrO_{1.5}(OH)$) при последующей термообработке. Соотношение реагентов (S) рассчитывали, как:

$$S = \frac{n(MOH)}{2 \cdot n(Zr^{4+})} \quad (2)$$

где n – количество вещества, моль. Стехиометрически необходимое количество основания соответствует $S = 1$.

В процессе эксперимента через заданное время контакта (τ_k) перемешивание фаз прекращали и проводили их разделение фильтрованием. Твердую фазу трехкратно промывали на фильтре водой при соотношении фаз Т:Ж = 1:10, промывные воды объединяли с фильтратом, и в полученном растворе определяли содержание нитрат-иона потенциометрическим методом. Кажущуюся степень конверсии ОНЦ в гидроксид циркония (α) рассчитывали, как отношение массы нитрат-ионов в фильтрате к массе нитрат-ионов в навеске.

Эффективным методом изучения процесса ГК является измерение кажущегося объема осадка [4,5]. В экспериментах по установлению влияния условий ГК на относительный кажущийся объем осадка (ζ) контактирование ОНЦ с растворами оснований проводили в течение 10 мин, и после 15 мин отстаивания осадка измеряли его объем. Относительный кажущийся объем ζ рассчитывали по уравнению 3:

$$\zeta = \frac{V_k}{n} \quad (3)$$

где V_k – объем осадка в мл, n – количество вещества Zr^{4+} , ммоль в навеске исходного ОНЦ.

Полученные гидроксиды изучали методами рентгенофазового анализа (D2 Phaser Bruker),

оптической микроскопии (Полар 3 Микромед), лазерной гранулометрии (Analysette-22 Fritsch), дифференциально-термического анализа (TG7300 СИ).

По данным РФА (рис. 1а) исходный оксонитрат циркония – соединение состава $Zr(NO_3)_2(OH)_2 \cdot 1,65H_2O$ (JCPD # 48-1101) с небольшой примесью фазы $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4,7H_2O$ (JCPDS №44-0683).

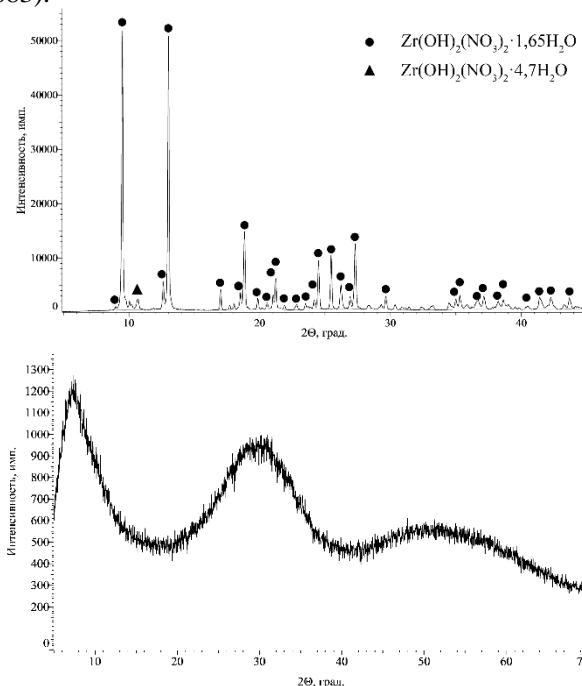


Рис. 1. Дифрактограммы ОНЦ (а) и продукта его конверсии ($\tau_k = 1$ мин) раствором 3М NaOH (б).

По данным оптической микроскопии ОНЦ представлял собой призматические кристаллы длиной 5 ± 2 мкм и шириной $2 \pm 0,5$ мкм.

Эксперименты по ГК исходного ОНЦ показали, что процесс протекает довольно быстро. Уже после 1 мин контакта фаз с раствором 3М оснований происходит разрушение кристаллической решетки ОНЦ, о чем свидетельствует наличие дифрактограмме (рис. 1б) рентгеноаморфного галло (рефлексы кристаллических фаз отсутствуют). С увеличением длительности контакта фаз от 1 до 60 минут влажность гидроксида уменьшается с 79 до 60%.

По данным ДТА-МС кристаллизация диоксида циркония из продукта ГК, полученного после 5 мин контактирования фаз, происходит при температуре $465^\circ C$ (скорость нагрева $25^\circ C/мин$). Отсутствие выделения оксидов азота в интервале температур $25-1000^\circ C$ позволяет утверждать, что продукт конверсии является гидроксидом циркония. По данным оптической микроскопии полученный гидроксид наследует морфологию кристаллов ОНЦ.

Результаты измерения относительного объема осадков продуктов ГК, полученных при использовании оснований разной концентрации ($S = 1, 2, 3$) представлены на рис. 2.

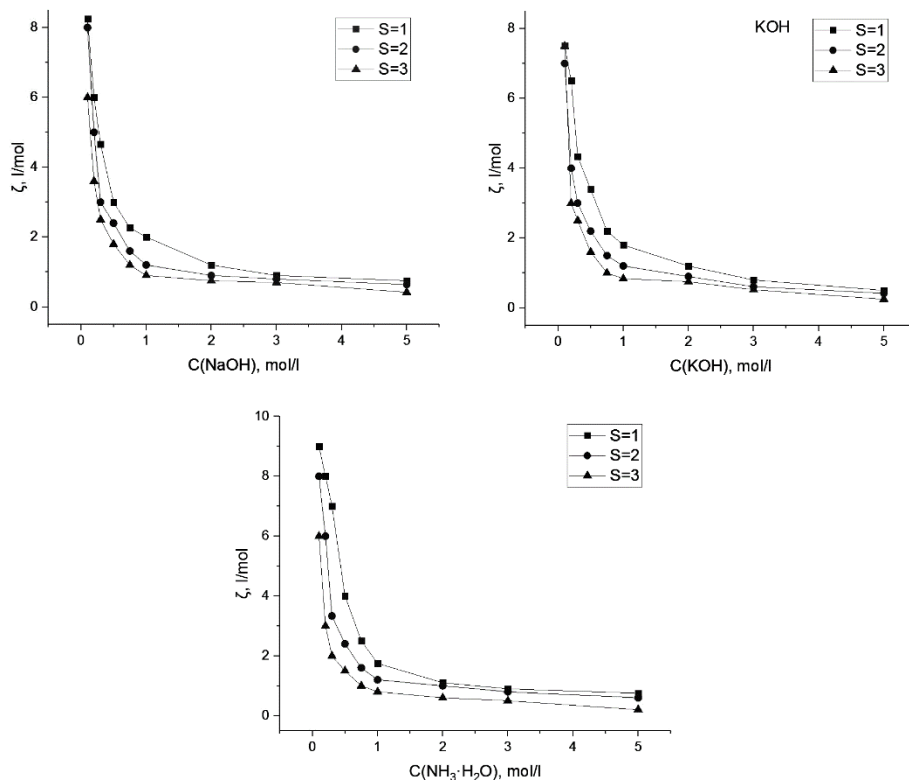


Рис. 2. Влияние концентрации оснований различной природы на удельный кажущийся объем осадка гидроксида циркония.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что наиболее значительное (на порядок) изменение кажущегося объема осадка происходит при использовании растворов основания (независимо от его природы) с концентрацией $0,1 \div 1 \text{ M}$, тогда как при более высоких концентрациях он изменяется мало. Переход осадка из гелеобразного состояния в кристаллоподобное для растворов всех оснований происходит в интервале их концентраций $0,5 \div 0,7 \text{ M}$. Увеличение количества основания сверх стехиометрически необходимого, как и следовало ожидать, способствует уменьшению кажущегося объема осадка.

Заключение

Изучение влияния условий гетерофазного синтеза (концентрация основания, соотношение реагентов) гидроксида циркония из реактивного оксонитрата циркония, представляющего собой смесь кристаллогидратов гидроксонитрата, растворами оснований различной природы при комнатной температуре в условиях перемешивания фаз показало, что процесс конверсии протекает достаточно быстро и сопоставим с ГК октагидрата гидроксохлорида циркония – основной структурной единицей которого является тетрамер с внешнесферно связанным анионом [4,5]. Полученный продукт наследует морфологию кристаллов исходного соединения.

Список литературы

- [1] Fedorov P.P., Yarotskaya E.G. Zirconium dioxide. Review // Condensed Matter and Interphases. 2021. V. 23. P. 169-187.
- [2] Сахаров В.В., Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Апраксин И.А. О свойствах гидроокисей гафния и циркония // Ж. неорган. химии. 1972. Т. 17. Вып. 9. С. 2392-2298.
- [3] Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо. Гетерофазная конверсия K_2ZrF_6 в гидроксид циркония // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. №. 7. С. 762-768.
- [4] Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо, Панов В.А. Гетерофазный синтез гидроксида циркония из оксихлорида циркония // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. №. 10. С. 1051-1058.
- [5] Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо. Гетерофазный синтез гидроксидов циркония как альтернатива осадительным методам // Химическая промышленность сегодня. 2020. №. 3. С. 42-47.
- [6] Жуков А.В., Чижевская С.В., Клименко О.М. Гетерофазная конверсия фтороцирконатов калия в гидроксиды циркония растворами KOH // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. №. 8. С. 34-38.
- [7] Пьяе Пьо., Жуков А.В., Чижевская С.В. Синтез маловодного гидроксида циркония из ZrCl_4 // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №. 10. С. 55-57.

УДК 621.039.75

Козлов П.П., Тюпина Е.А.

Обоснование выбора цементных материалов как компонента системы инженерных барьеров ПГЗРО с точки зрения физико-механических свойств

Козлов Павел Павлович – аспирант 1-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; kozlov.p.p@muctr.ru.

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 статье рассмотрено применение цементно-известкового буфера NRVB, алюминатного и портландцементного бетонов с точки зрения нагрузок, имеющих место в пункте глубинного захоронения радиоактивных отходов. Установлено, что портландцементный бетон является наиболее подходящим материалом для создания инженерных заглушек и перегородок, препятствующих массопереносу главного компонента препятствующего миграции радионуклидов – бентониту. Пределы прочности на сжатие и изгиб образцов данного материала составили 29 и 9 МПа, соответственно, что выше 7,5 МПа, обусловленных условиями в глубинном пункте захоронения. NRVB может использоваться в качестве буфера для РАО класса 2, поскольку пределы прочности на сжатие и изгиб составили 12 и 5 МПа, соответственно, что выше гидростатического давления в 4,5 МПа, создаваемого подземными водами на глубине порядка 500 м в кристаллических вмещающих породах.

Ключевые слова: бетон, система инженерных барьеров, пункт глубинного захоронения радиоактивных отходов

SUBSTANTIATION OF THE CHOICE OF CEMENT-BASED MATERIALS AS A COMPONENT OF THE ENGINEERED BARRIER SYSTEM OF THE GDF FROM THE POINT OF VIEW OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES

Kozlov P.P., Tyupina E.A.

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

The article considers the use of cement-lime buffer NRVB, aluminate and Portland cement concretes in terms of the loads that occur in a deep disposal facility for radioactive waste. It has been established that Portland cement concrete is the most suitable candidate for creating engineering plugs and partitions that prevent the mass transfer of the main component that prevents the migration of radionuclides - bentonite. The compressive and flexural strengths of the samples of this material were 29 and 9 MPa, respectively, which are higher than the 7.5 MPa due to the conditions at the deep burial site. NRVB can be used as a buffer for class 2 waste because the compressive and flexural strengths were 12 and 5 MPa, respectively, which are higher than the hydrostatic pressure of 4.5 MPa generated by groundwater at a depth of about 500 m in crystalline wall rocks.

Key words: concrete, engineered barrier system, geological disposal facility for radioactive waste

Введение

В атомной отрасли для предотвращения миграции радионуклидов в окружающую среду цементные материалы нашли широкое применение в приповерхностных пунктах захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО), предназначенных для изоляции радиоактивных отходов (РАО) классов 3 и 4 при реализации инженерных барьеров безопасности, таких как [1,2]: матрица для кондиционирования РАО, материал контейнера с РАО и буфер, заполняющий пустоты между контейнерами. При иммобилизации РАО в качестве матрицы используются смеси на основе обычного (ОПЦ), шлако- (ШПЦ) и шлакощелочного портландцемента (ШЩЦ) [3], однако в качестве альтернативы широко развивается способ локализации в магний-калий-фосфатные (МКФ) компаунды, который лишён ряда недостатков выявленных для метода цементирования [4,5]. Основные функции безопасности, выполняемые цементными ИББ заключаются в физической

локализации, т.е. ограничении контакта РАО с подземными водами, а также в иммобилизации радионуклидов, обусловленной их фиксацией за счёт процессов сорбции, осаждения в виде нерастворимых соединений и др. [1,6,7].

В соответствии с Федеральными нормами и правилами НП-055-14 [8] РАО класса 1 и 2 должны изолироваться в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО). В связи с этим, в настоящее время ведётся активная разработка концепции захоронения РАО на «Енисейском» участке Нижнеканского кристаллического массива горных пород на глубине порядка 500 м [9,10]. Так как финальный вариант данной концепции требует тщательного выбора материалов для организации системы инженерных барьеров (СИБ), обоснованного за счёт долгосрочного прогнозирования свойств, необходимо проведение предварительных лабораторных и крупномасштабных экспериментов для проверки способности сохранять материалами СИБ, в частности бетоном, свои функции

безопасности в течение сотен и тысяч лет до существенного снижения активности наиболее опасных радионуклидов [11].

Поскольку работы в направлении изоляции РАО в глубинных геологических формациях ведутся по всему миру на протяжении нескольких десятков лет, учёт зарубежного опыта обеспечения безопасного захоронения отходов атомной промышленности позволит разработать наиболее продуманный подход к созданию СИБ в ПГЗРО. В качестве опорной точки может быть выбрана одна из наиболее развитых концепций KBS-3 (Швеция, Финляндия), предусматривающая как вертикальное, так и горизонтальное размещение упаковок с РАО в кристаллических вмещающих породах [12]. Ключевую роль в данном варианте захоронения играет буфер из компактированного бентонита, обладающего исключительной способностью к набуханию и гидроизоляционными свойствами [13], стабильностью в агрессивных средах и при действии повышенных температур [14–18], а также проявляющего высокие сорбционные свойства к большому количеству радионуклидов [19]. Для обеспечения на протяжении длительного срока эксплуатации ПГЗРО требуемых свойств в данной концепции ПГЗРО предусмотрена реализация бетонных инженерных заглушек и перегородок, препятствующих уносу бентонита под действием подземных вод за счёт его набухания и последующего адвекционного массопереноса [20,21]. В соответствии с данными требованиями, выбранные цементные материалы должны обладать механической прочностью не менее 7,5 МПа, как это регламентируется заявленными требованиями в отчёте [21]. Помимо прочностных характеристик, бетон при контакте с подземными водами не должен обеспечивать рН выше 12,4, поскольку превышение данного значения приведёт к деградации ключевых параметров, регламентируемых для бентонитового буфера [22,23]. Показателей рН среды, ниже указанного значения, можно добиться при использовании бетона, например, на основе глинозёмистого цемента [24], что делает его перспективным материалом для создания инженерных заглушек и перегородок в ПГЗРО.

При глубинной изоляции РАО, по аналогии с ППЗРО, цементные материалы могут быть использованы в качестве буфера [1,7]. С данной точки зрения, для организации надёжного барьера для РАО класса 2 может быть использован цементно-известковый буфер NRVB, который при контакте с подземными водами позволяет долгое время поддерживать высокий рН, при котором скорость коррозии стальных контейнеров с отходами стремится к минимуму, а также обладающий низкой механической прочностью, что является одним из ключевых факторов при использовании данного

материала в ПГЗРО, предусматривающего извлечение РАО в случае необходимости [20,25,26].

Таким образом, целью данной работы является изучение физико-механических характеристик перспективных цементных материалов с точки зрения их прочности при использовании в ПГЗРО в качестве компонента СИБ.

Экспериментальная часть

В работе для изготовления образцов бетонов, состав смесей которых выбран на основе литературных данных [25–27], использовались ОПЦ марки ЦЕМ I 52,5Н (ООО «СЛК-ЦЕМЕНТ»), глинозёмистый цемент марки ГЦ-35 50 (АО «НПО «Южуралинструмент»), кварцевый песок, пластификатор С-3 (поставщик ООО «Зевс»), карбонат и гидроксид кальция (поставщик ООО «Русхим.ру»). Изготовление, отверждение и прочностные испытания образцов проводились в соответствии с ГОСТ 30744–2001, ГОСТ 10180–2012 и МИ-18-12 [28–30]. Определение предела прочности на сжатие и при изгибе отверженных в течение не менее 28 суток цементных образцов осуществлялось на прессе ручном гидравлическом ПРГ-1-50 и разрывных машинах Р-0,5 и ИР 5047-50С.

Анализ поверхности разрушенных образцов бетонов на изломе проводился по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss LEO1450VP.

Результаты и обсуждение

Полученные в результате испытаний значения пределов прочности при нагружении на сжатие и изгиб представлены на рисунке 1.

По совокупности результатов, полученных в ходе прочностных испытаний видно, что образцы бетона на основе ЦЕМ I 52,5Н полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым концепцией KBS-3 для материала инженерных заглушек/перегородок в виде установленного нижнего предела в 7,5 МПа, в то время как образцы алюминатного бетона и цементно-известкового буфера NRVB не соответствуют ему с точки зрения возможных в ПГЗРО нагрузок на изгиб, возникающих при набухании бентонита совместно с гидростатическим давлением, создаваемым подземными водами [21]. Однако, стоит отметить, что применение состава NRVB в качестве буфера для РАО класса 2 не подразумевает контакта с бентонитом, следовательно, с точки зрения гидростатических нагрузок в ПГЗРО цементно-известковый материал NRVB может механическая прочность соответствует заявленным требованиям.

На рисунке 2 представлены изображения поверхности образцов бетонов исследуемых составов на изломе, полученные при помощи анализа методом сканирующей электронной микроскопии.

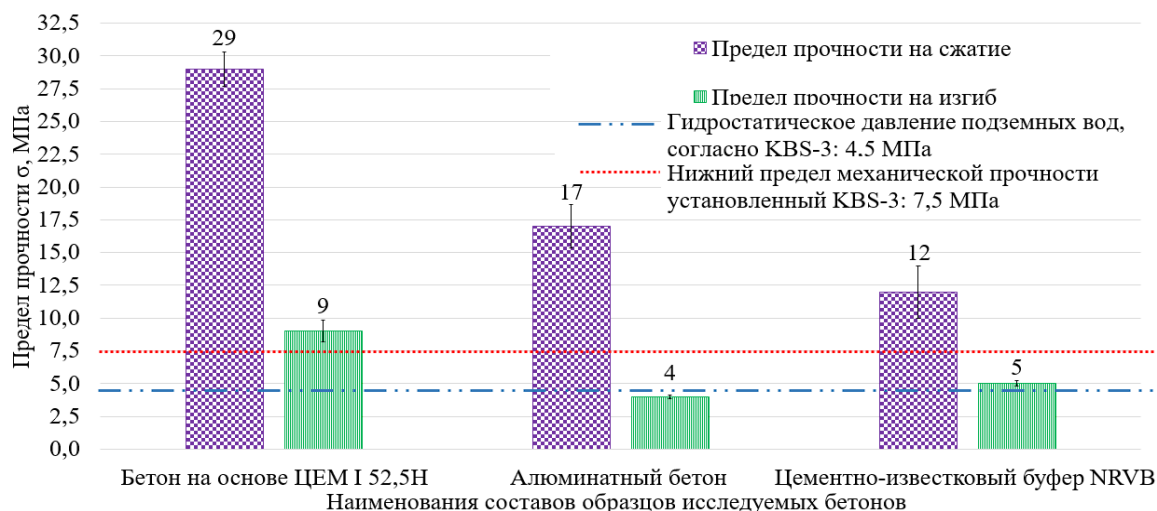


Рис. 1 Значения механической прочности при испытаниях образцов бетонов на сжатие и изгиб

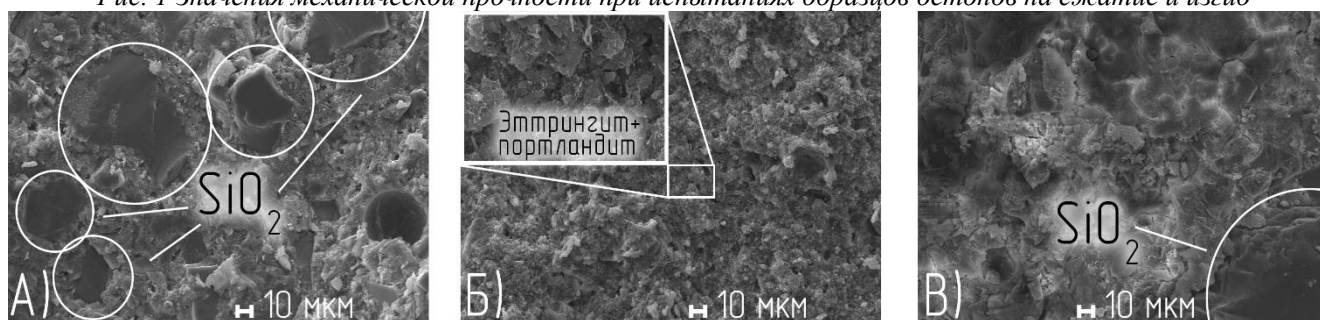


Рис. 2 СЭМ-изображения поверхности на изломе образцов (А) бетона на основе ЦЕМ I 52,5Н, (Б) NRVB и (В) алюминатного бетона

На полученных изображениях видно, что образцы алюминатного бетона и на основе ЦЕМ I 52,5Н обладают однородной и монолитной структурой, содержащей в своём составе наименьшее число пор и каналов. На их поверхности также присутствуют частицы кварцевого песка, добавленного в изначальный состав данных бетонных смесей в качестве заполнителя. Образец цементно-известкового буфера NRVB обладает аморфной структурой с большим количеством мелкокристаллических включений портландита и этtringита. Присутствие кристаллов с пластинчатой гексагональной морфологией, присущей портландиту, объясняется наличием в составе NRVB существенных количеств гашённой извести. Данный материал обладает в своём составе большим количеством пор и каналов, что и обуславливает его минимальные значения прочности при испытании на сжатие среди изучаемых в данной работе бетонных смесей. Различия в пределах прочности на сжатие у образцов алюминатного бетона и на основе ЦЕМ I 52,5Н обуславливаются различиями в сырье, технологии производства и составе как исходных цементных вяжущих, так и бетонах на их основе. Более высокие значения предела прочности на изгиб образца NRVB по сравнению с алюминатным бетоном могут являться следствием заполнения порового пространства цементно-известкового буфера кристаллами с морфологией гексагональных призм, присущей этtringиту.

Заключение

Таким образом, среди образцов исследованных составов подходящим для реализации в качестве

инженерных заглушек и перегородок в ПГЗРО с точки зрения физико-механических характеристик является бетон на основе ЦЕМ I 52,5Н, значения предела прочности которого при испытаниях на сжатие и изгиб составили 29 и 9 МПа, что превышает установленный требованиями нижний предел в 7,5 МПа. Прочность на изгиб образцов алюминатного бетона составила 4 МПа, что ниже предъявляемых требований и может привести к разрушению заглушек и перегородок из данного материала под действием неравномерных нагрузок при набухании бентонитового буфера в совокупности с гидростатическим давлением, имеющим место в условиях ПГЗРО. Использование цементно-известкового материала NRVB в качестве буфера для РАО класса 2 не подразумевает контакта с бентонитом и, как следствие нагрузок, связанных с его набуханием. Пределы механической прочности на сжатие и изгиб для NRVB составили 12 и 5 МПа, соответственно, что выше предусмотренного гидростатического давления в 4,5 МПа прогнозируемого для ПГЗРО.

Авторы работы выражают благодарность в.н.с., к.г.-м.н. Крупской В.В. (ИГЕМ РАН), Горбунову В.А. (ФГУП «Радон»), Давиденко И.Б. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), с.н.с., к.г.-м.н. Чернову М.С. (МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в проведении исследований.

Список литературы

1. Pavlov D.I., Ilina O.A. On a system approach to the selection of safety barriers for the disposal of radioactive waste class 3 and 4 // Radioact. Waste. 2020. Vol. 12, № 3. P. 54–65.
2. 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 // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2016. Vol. 7, № 2. P. 196–203.
3. Козлов П.В., Горбунова О.А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов. ФГУП «ПО «Маяк», 2011. 143 с.
4. Kulikova S.A., Belova K.Y., Tyupina E.A. et al. Conditioning of spent electrolyte surrogate LiCl-KCl-CSCl using magnesium potassium phosphate compound // *Energies.* 2020. Vol. 13, № 8. P. 1–11.
5. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В. и др. Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магни-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов // *Журнал Прикладной Химии.* 2019. Т. 92, № 4. С. 450–457.
6. Гупало В.С. Технологические вопросы повышения безопасности исторических хранилищ радиоактивных отходов // *Горный Информационно-Аналитический Бюллетень.* 2009. Т. 9. С. 112–116.
7. Nuclear Energy Agency. Cementitious materials in safety cases for geological repositories for radioactive waste: role, evolution and interactions // *Radioact. Waste Manag.* 2012. 258 p.
8. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности. НП-055-14: утверждены приказом Ростехнадзора от 22 августа 2014 г. № 379.
9. Martynov K.V., Zakharova E.V., Kulyukhin S.A. Alternative conceptual designs of safety barriers proposed for deep RW class 1 disposal at the yeniseiskiy site in the Nizhnekanskiy rock massif // *Radioact. Waste.* 2022. Vol. 19, № 2. P. 68–84.
10. Belousov P., Chupalenkov N., Christidis G.E. et al. Carboniferous bentonites from 10Th Khutor deposit (Russia): Composition, properties and features of genesis // *Appl. Clay Sci. Elsevier B.V.*, 2021. Vol. 215. 106308.
11. Ojovan M.I., Steinmetz H.J. Approaches to disposal of nuclear waste // *Energies.* 2022. Vol. 15, № 20. 7804.
12. Pettersson S., Lönnerberg B. Final Repository for Spent Nuclear Fuel in Granite-the Kbs-3V Concept in Sweden and Finland. 2008. № June. P. 1–12.
13. Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // *Радиоактивные отходы.* 2020. №1(10). С. 35–55.
14. 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. 6, № 135. С. 92–95.
15. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Влияние температуры активации бентонита на его сорбционную способность к извлечению Cs-137 из вакуумных масел // *Успехи в химии и химической технологии.* 2010. Т. 24, № 7 (112). С. 12–15.
16. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment // *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protessy.* 2015. Vol. 15, № 6. P. 874–883.
17. Прядко А.В., Тюпина Е.А., Крупская В.В. Влияние pH среды на поверхностные характеристики бентонитов // *Материалы докладов VI Российской Школы по глинистым минералам и IV Российского Собрания по глинам и глинистым минералам.* 2019. С. 293–295.
18. 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 // *Appl. Sci.* 2022. Vol. 12, № 6. P. 1–21.
19. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Belousov P.E. et al. Sorption of radionuclides ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, and ²³³U on various natural sorbents // *Radiochemistry.* 2021. Vol. 63, № 6. P. 741–746.
20. 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. 605.
21. Safety functions, performance targets and technical design requirements for a KBS-3V repository Conclusions and recommendations from a joint SKB and Posiva working group. // *Posiva SKB Report 01.* 2017. № January. 120 p.
22. Karland O., Olsson S., Nilsson U. et al. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions // *Phys. Chem. Earth.* 2007. Vol. 32, № 1–7. P. 275–286.
23. Bao C., Jiaying G., Huixin Z. Alteration of compacted GMZ bentonite by infiltration of alkaline solution // *Clay Miner.* 2016. Vol. 51, № 2. P. 237–247.
24. Grubb J.A., Limaye H.S., Kakade A.M. Testing pH of concrete // *Concr. Int.* 2007. Vol. 29, № 04. P. 78–83.
25. Богатов С.А. Захоронение остеклованных ВАО в вертикальных долговременной безопасности ППЗРО // *Радиоактивные отходы.* 2018. Т. 1, № 2. С. 21–33.
26. Vasconcelos R.G.W., Beaudoin N., Hamilton A. et al. Characterisation of a high pH cement backfill for the geological disposal of nuclear waste: The Nirex Reference Vault Backfill // *Appl. Geochemistry.* 2018. Vol. 89, № July 2017. P. 180–189.
27. Allard B., Eliasson L., Andersson K. Sorption of Cs, I and actinides in concrete systems // *SKB Tech. Rep.* 2011. № 15.
28. ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. – Введ.: 20.08.2001г.
29. ГОСТ 10180-2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – Введ. 01.07.2013г.
30. МИ-18-12 ФР 1.28.2012.13373 Методика измерений. Цементные компаунды на основе РАО. Определение предела прочности на разрывной машине марки ИР-5047-50С.

УДК 542.61

Королева Е.О., Фекличев А.Д., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

Получение ZrO_2 , стабилизированного РЗЭ, с использованием экстракционно-пиролитического метода

Королева Елена Олеговна – ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; koroleva.elena.olegovna@gmail.com

Фекличев Андрей Дмитриевич – студент 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., проф., 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 данные по морфологии и фазовому составу порошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием, самарием и гадолинием, полученных пиролизом экстрактов металлов с неodeкановой кислотой (Versatic-10). Изучено влияние добавок оксидов редкоземельных элементов на содержание кубической фазы диоксида циркония в продуктах пиролиза карбоксилатов металлов.

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, стабилизированный диоксид циркония, редкоземельные элементы.

EXTRACTION-PYROLYTIC METHOD FOR MANUFACTURING OF REE-STABILIZED ZrO_2

Koroleva E.O., Feklichev A.D., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

The article presents data on the morphology and phase composition of zirconium dioxide powders stabilized with yttrium, samarium and gadolinium obtained by pyrolysis of metal extracts with neodecanoic acid (Versatic-10). The effect of additives of rare earth element oxides on the content of cubic phase of zirconium dioxide in pyrolysis products has been studied.

Key words: extraction-pyrolytic method, stabilized zirconium dioxide, rare earth elements.

Введение

Современные технологии невозможно представить без редкоземельных элементов (РЗЭ). Тонкоплёночные покрытия на основе оксидов редких элементов применяются в различных областях. Особый интерес представляют покрытия на основе смеси нескольких редких элементов. Полученные функциональные материалы могут быть использованы как защитные покрытия, оптические процессоры, люминофоры и т.д. [1-2]. Известно, что аморфный оксид циркония может быть использован как защитное покрытие, для предотвращения возникновения коррозии [3]. Кроме того, большой интерес представляют покрытия на основе стабилизированного диоксида циркония. Кубическая фаза ZrO_2 обладает высокой стабильностью, коррозионной и термической стойкостью, а также высокими физико-механическими свойствами. Так, диоксид циркония, стабилизированный иттрием, может применяться в электротехнической и оборонной промышленности [4].

В настоящее время существует множество методов получения наноразмерных покрытий: физическое, химическое и паровое осаждение, различные методы нанесения растворов. Например, для нанесения растворов на подложку тонким слоем может быть использован метод центрифугирования или метод спрей-пиролиза [5]. Для нанесения покрытий на подложки неправильной формы зачастую применяют метод погружения или золь-гель

метод [6]. Однако, одним из наиболее универсальных методов получения наноразмерных покрытий является экстракционно-пиролитический метод (ЭПМ). Экстракционно-пиролитический метод обладает рядом преимуществ: возможность снижения температуры процесса, универсальное применение, возможность параллельно проводить очистку. Основные стадии ЭПМ – экстракция целевых компонентов, пиролиз раствора экстракта. В настоящее время экстракционно-пиролитический метод не получил широкого промышленного применения [7].

Целью настоящей работы явилось: оптимизация условий получения экстрактов циркония и РЗЭ с неodeкановой кислотой пригодных для получения диоксида циркония стабилизированного РЗЭ, а также определение морфологии и фазового состава продуктов пиролиза органических композиции на основе карбоксилатов циркония, иттрия, самария и гадолиния.

Методическая часть

В работе использовали неорганические соли: нитрат гадолиния ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), нитрат самария ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), нитрат иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), оксид самария (Sm_2O_3), оксид гадолиния (Gd_2O_3), оксид иттрия (Y_2O_3), оксихлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), оксинитрат циркония ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$), сульфат циркония ($Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$), карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$.

В качестве экстрагента использовали: неоексановую кислоту (Versatic-10), производства компании «HEXION» чистотой более 99% и аммониевую соль Versatic-10. В качестве разбавителя использовали толуол $C_6H_5CH_3$ квалификации «чда».

Концентрацию циркония и РЗЭ в водных растворах определяли комплексометрическим титрованием с использованием 0,05М раствора Трилон Б [8]. Для определения концентрации металлов в органической фазе применяли метод «мокрого» сжигания.

Экспериментальная часть

Перспективным направлением практического использования соединений циркония является экстракционно-пиролитический синтез порошков, пленок и других материалов на основе диоксида циркония. Первой и, зачастую, определяющей стадией этого метода получения новых материалов, является синтез экстрактов циркония при экстракции различными экстрагентами. Получение экстрактов является основным этапом экстракционно-пиролитического метода. Качество экстракта влияет на свойства и характеристики получаемых порошков и пленок в процессах пиролиза. Необходимо отметить, что получение экстрактов циркония высокого качества представляет собой сложную технологическую задачу, т.к. в процессе синтеза исходные соединения циркония легко гидролизуются и полимеризуются в водном растворе, образуя мелкодисперсные твердые осадки или коллоидные растворы, которые не удается разрушить простыми методами. В настоящей работе проведены исследования экстракционных систем для извлечения из водных растворов циркония и РЗЭ на основе аммониевой соли Versatic-10 (NH_4 -V-10).

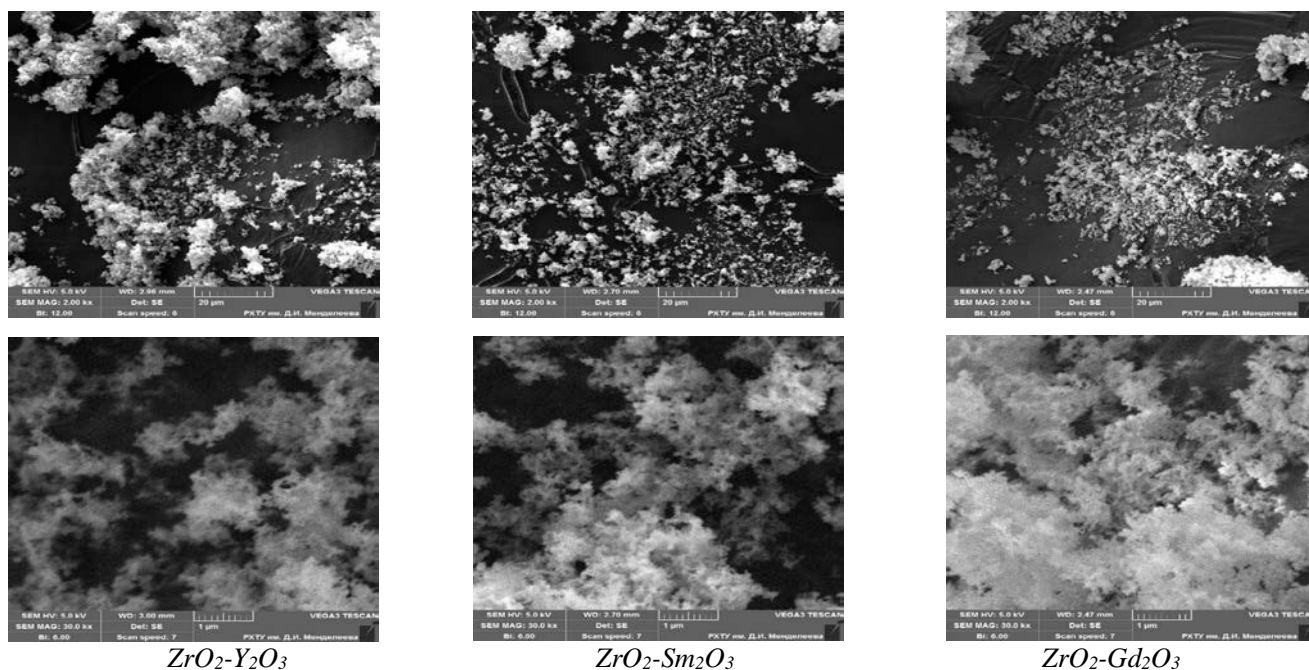
Синтез NH_4 -V-10 проводили в отдельную стадию в круглодонной колбе при перемешивании и повышенной температуре, согласно химическому уравнению (1):



Экстракцию металлов проводили при активном перемешивании и комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ C$) при O:B=1:1. Степень извлечения Zr(IV), Y(III), Sm(III), Gd(III) в органическую фазу составила 96,6%, 98,9%, 98,8% и 75,6% соответственно. Полнота извлечения металла (>99%) из водной фазы может быть достигнута только в области низких концентрации кислоты в растворе (pH = 3-5), поступающем на экстракцию.

При пиролизе органических смесей экстрактов Zr(IV) и РЗЭ(III) с мольным соотношением 9:1, были получены наноразмерные порошки. Средний размер частиц составил: для ZrO_2 (Zr-Y) - 33 нм, для ZrO_2 (Zr-Sm) - 47,6 нм, для ZrO_2 (Zr-Gd) - 43 нм. Микрофотографии порошков представлены на рисунке 1. Синтез порошков проводился методом пиролиза экстрактов в условиях изотермической выдержки при $800^\circ C$ в течении 60 минут и последующей выдержке при температуре $1200^\circ C$ в течение 240 минут в воздушной атмосфере.

Были проведены исследования по влиянию количества добавки карбоксилата РЗЭ в карбоксилат циркония на выход стабилизированной кубической кристаллической структуры диоксида циркония после пиролиза органических композиции. На основании результатов РФА (рис. 2) было установлено, что при добавке 10 мол.% РЗЭ в смесях Zr-Y, Zr-Sm, Zr-Gd содержалось 64,8%, 68,4%, 64,6% кубической фазы ZrO_2 (с- ZrO_2) соответственно. При добавке 15 мол.% РЗЭ, содержалось - 67,1% (Zr-Y), 89,9% (Zr-Sm), 86,3% (Zr-Gd) фазы с- ZrO_2 , при добавке 20 мол.% РЗЭ - 57,2% (Zr-Y), 95,9% (Zr-Sm), 98,1% (Zr-Gd) фазы с- ZrO_2 , а при добавке 25 мол.% РЗЭ - 71,5% (Zr-Y), 99,0% (Zr-Sm), 97,1% (Zr-Gd) соответственно.



ZrO_2 - Y_2O_3

ZrO_2 - Sm_2O_3

ZrO_2 - Gd_2O_3

Рис. 1. Морфология продуктов пиролиза смесей карбоксилатов циркония и РЗЭ.

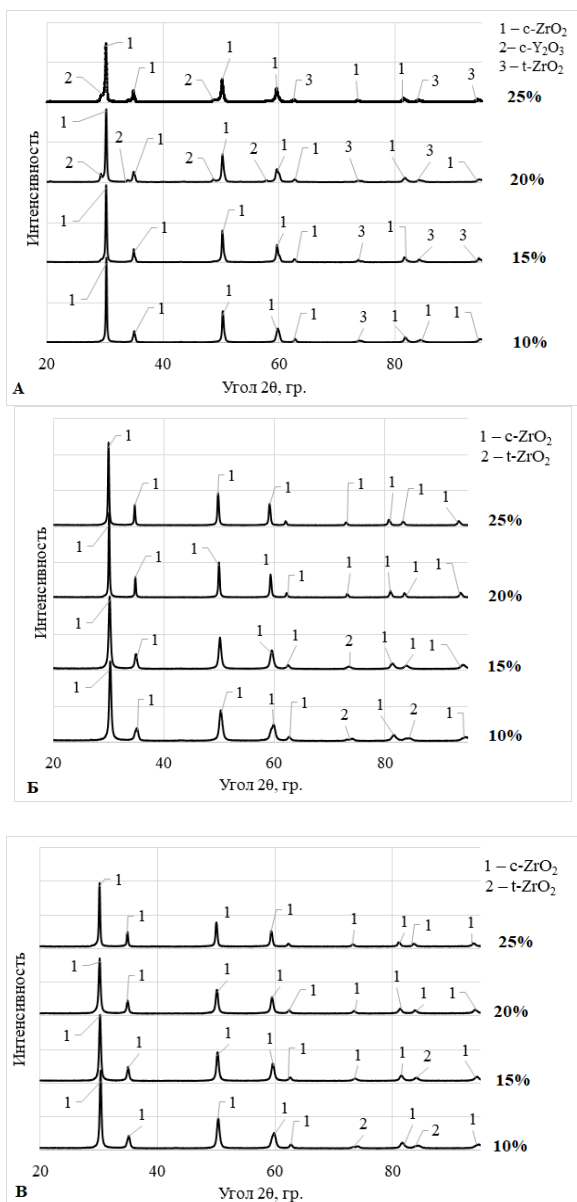


Рис. 2. Фазовый состав продуктов пиролиза смесей карбоксилатов циркония и иттрия (А), циркония и самария (Б), циркония и гадолиния (В).

Заключение

Определены условия количественной экстракции циркония, иттрия, самария и гадолиния аммониевой солью неодекановой кислоты. С использованием СЭМ и РФА изучена морфология и фазовый состав продуктов пиролиза карбоксилатов металлов. Изучено влияние добавок оксида РЗЭ на содержание

кубической фазы ZrO_2 в продуктах пиролиза. Определено, что содержание кубической фазы ZrO_2 варьируется от 65% для ZrO_2 стабилизированного 10 мол.% Y_2O_3 до 98% для ZrO_2 стабилизированного 25 мол.% Sm_2O_3 .

Полученные результаты могут быть использованы при адаптации экстракционно-пиролитического метода для получения наноразмерных порошков и тонкопленочных покрытий на основе стабилизированного оксидами РЗЭ диоксида циркония.

Список литературы

1. Parida S.C., Rakshit S.K., Singh Z., Heat capacities, order-disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets // J. Solid State Chem., 2008, № 181, С. 101.
2. Mizumaki M., Uozumi T., Agui A., Kawamura N., Nakazawa M., Admixture of excited states and ground states of a Eu^{3+} ion in $Eu_3Fe_5O_{12}$ by means of magnetic circular dichroism // Phys. Rev. 2005, 71 (13).
3. Romero R., Martin F., Ramos-Barrado J.R., Leinen D. Study of different inorganic oxide thin films as barrier coatings against the corrosion of galvanized steel // Surface & Coatings Technology, 2010, 204, P. 2060–2063.
4. Patrusheva T.N., Fedyaev V.A., Snezhko N.Yu., Karelina L.E. Protective insulating films and methods for their preparation // Journal of Siberian Federal University., 2016, 9(2), С. 254-267.
5. Bhuiyan M. S., Paranthaman M., Salama K., Supercond. Solution-derived textured oxide thin films - a review // Supercond. Sci. Technol. 2006, 19(2).
6. Balaji J., Sethuraman M. G., Chitosan-doped-hybrid/ TiO_2 nanocomposite, based sol-gel coating for the corrosion resistance of aluminum metal in 3.5% NaCl medium // International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104, P. 1730-1739.
7. Лобанов М.Л., Кардонина Н.И., Россина Н.Г., Юровских А.С., Защитные покрытия: учебное пособие. Екатеринбург: УФУ, 2014. 196 с.
8. Руководство по аналитической химии редких элементов / Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Москва: Химия, 1978. 432 с.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.57: 546.56

Ланин Л.О. Пшеницын М.Б., Конопацкий А.С., Боева О.А.

Проявление синергизма в поверхностных свойствах биметаллических наночастиц системы Ag-Cu

Ланин Леонид Олегович – студент 5-го курса специалитета кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Боева Ольга Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; olga_boeva@mail.ru

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

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

Научно-исследовательский центр "Неорганические наноматериалы" НИТУ "МИСиС", 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 стр.1.

Синтезированы каталитические системы, содержащие биметаллические Ag-Cu наночастицы с различным соотношением количеств нанесённых металлов. Синтез проведен методом пропитки носителя растворами прекурсоров – нитратов меди и серебра – и их термического разложения. Поверхность образцов исследована методом адсорбции водорода при температуре 77 К. Установлено, что значения площади активной поверхности биметаллических частиц больше, чем у монометаллических частиц серебра и меди. Стабильность величины активной поверхности при переходе к биметаллическим наночастицам также возрастает, достигая максимума при отношении Cu:Ag 50%:50% и 75%:25%.

Ключевые слова: наночастицы, медь, серебро, адсорбция водорода.

THE SYNERGETIC EFFECT IN THE PROPERTIES OF THE SURFACE OF BIMETALLIC SILVER-COPPER NANOPARTICLESLanin L.O.¹, Pshenitsyn M.B.¹, Bueva O.A.¹, Konopatsky A.S.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²Scientific Research Center "Inorganic Nanomaterials" NUST "MISiS", Moscow, Russian Federation

Catalytic systems containing bimetallic Ag-Cu nanoparticles with different ratios of supported metals have been synthesized. Synthesis was carried out by impregnating the carrier with solutions of precursors - copper and silver nitrates - and their thermal decomposition. The surface of the samples was studied by hydrogen adsorption at a temperature of 77 K. It was found that the values of the active surface area of bimetallic particles are greater than those of monometallic particles of silver and copper. The stability of the active surface value also increases upon transition to bimetallic nanoparticles, reaching a maximum at Cu:Ag ratios of 50%:50% and 75%:25%. Key words: nanoparticles, copper, silver, hydrogen adsorption.

Key words: nanoparticles, copper, silver, hydrogen adsorption.

Методика синтеза

Синтез наночастиц (НЧ) осуществляется методом пропитки носителя растворами солей-прекурсоров в течение нескольких суток. Используемые растворы солей металлов приготовлены таким образом, что отношение массы металла (или суммы масс металлов при приготовлении бинарных систем) к массе носителя составляет 1% масс. В синтезе биметаллических наночастиц соотношение количеств меди и серебра составляет 75%:25%, 50%:50% и 25%:75%. После пропитки образцы высушиваются на воздухе, помещаются в реактор установки и медленно нагреваются при откачке диффузионным насосом до температуры 300-350 °С и выдерживаются при данной температуре в течение 2-4 часов с одновременной откачкой дифнасосом. Остаточное давление в системе составляет $\leq 10^{-7}$ Торр.

В качестве носителя взят γ -Al₂O₃ марки «Трилистник» производства Редкинского катализаторного завода (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики носителя γ -Al₂O₃ марки «Трилистник»

Характеристика	Мелкие поры		Крупные поры	
	4	10	100	1000
Радиус, нм	4	10	100	1000
Количество, %	84	5	11	

Удельная поверхность носителя составляет 220 м²/г.

Синтезированы 2 образца монометаллов – меди и серебра и 3 смешанных образца с биметаллическими частицами. Для исследований взяты: образец № 1 с нанесёнными наночастицами Cu, образец № 2 – с НЧ Cu-Ag 75%:25%, образец № 3 – с НЧ Cu-Ag 50%:50%, образец № 4 – с НЧ Cu-Ag 25%:75%, образец № 5 – с НЧ Ag.

Экспериментальная часть

Исследования проведены в стеклянной высоковакуумной установке, состоящей из четырёх основных частей: системы откачки, реакционного

объёма, системы измерения давления и системы очистки водорода.

Измерение площади активной поверхности проведены объёмным методом в диапазоне давлений $10^{-3} \div 10^{-1}$ Торр при температуре 77 К. Давление измеряется с помощью манометра Мак-Леода.

Адсорбционные исследования проводятся следующим образом: газ (водород) из баллона набирают до определённого давления в объём V_1 , ограниченный краном и затвором, а затем перепускают в реакционный объём V_2 , где газ контактирует с исследуемым образцом. Количество адсорбированного газа определяют по разности между его исходным количеством и тем количеством, которое осталось в калиброванных объёмах V_1 и V_2 после уравнивания с поверхностью катализатора:

$$n = \frac{p_1 V_1 - p_2 (V_1 + V_2)}{RT} \quad (1),$$

где p_1 и p_2 – давление до адсорбции и равновесное давление соответственно.

Поскольку разные части объёмов V_1 и V_2 находятся при разных температурах – реактор и ловушки при 77 К, манометры Мак-Леода и коммуникации – при ~ 300 К, то при рабочих (низких) давлениях имеет место кнудсеновское термомолекулярное натекание, что проявляется в зависимости эффективных объёмов от давления. Чтобы исключить влияние кнудсеновского натекания, объёмы V_1 и V_2 калибруются, то есть определяются эффективные значения V_1 и V_2 , приведённые к 298 К, в зависимости от давления водорода.

Площадь активной поверхности (см^2) рассчитывается по максимальной величине адсорбции водорода (ёмкости монослоя в терминах теории Ленгмюра) по формуле:

$$S_{Me} = a \cdot n_{m_{H_2}} \cdot N_A \cdot \sigma_{Me} \quad (2),$$

где $n_{m_{H_2}}$ – количество хемосорбированного водорода, соответствующее плато на изотерме адсорбции, N_A – число Авогадро, σ_{Me} – средняя площадь, занимаемая одним поверхностным атомом металла, на котором адсорбируется один атом водорода. Значение σ_{Me} вычислено исходя из радиусов атомов серебра и меди.

Семейство изотерм адсорбции водорода при 77 К на образце Cu:Ag 50%:50% представлено на рис. 1.

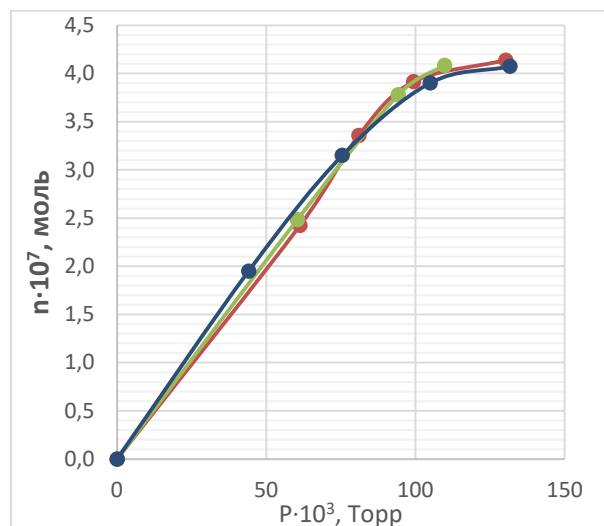


Рис. 1. Изотермы адсорбции водорода на образце Cu:Ag 50%:50% при 77 К.

В ходе работы по изучению адсорбционных и каталитических свойств образцов в широком диапазоне температур от 77 до 500 К постоянно снимались изотермы адсорбции водорода с целью контроля за стабильностью активной поверхности.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования представлены в таблице 2. Образец с наночастицами Cu обладал наименьшей начальной площадью активной поверхности и значительно деградировал с течением времени исследований (в сумме 50 %). Похожим образом ведёт себя образец с наночастицами Ag, потерявший около 60% первоначальной активной поверхности. Потери наблюдались после нагревания как в атмосфере водорода, так и под вакуумом и, по-видимому, объясняются агрегацией наночастиц, слабо закреплённых на поверхности носителя.

У образцов Cu-Ag 50%:50% и Cu-Ag 25%:75% деградация площади поверхности составляет ~ 30 -35 %, что почти в 1,5-2 раза меньше чем у моночастиц Cu и Ag.

Наиболее стабильным оказался образец Cu-Ag 75%:25%, так как площадь его активной поверхности не изменилась вовсе. Этот же образец обладает наибольшей площадью поверхности после окончания экспериментов. Изменения поверхности наглядно представлены на рис. 2.

Таблица 2. Сводные результаты адсорбционных исследований

№ образца	НЧ Me	Суд (начальная), $\text{см}^2/\text{г}$	Суд (конечная/стабильная), $\text{см}^2/\text{г}$	Деградация активной поверхности, %
1	Cu	2000	1000	50
2	Cu-Ag 75%:25%	2700	2700	0
3	Cu-Ag 50%:50%	3200	2100	33,5
4	Cu-Ag 25%:75%	3200	2100	35,4
5	Ag	2900	1200	60

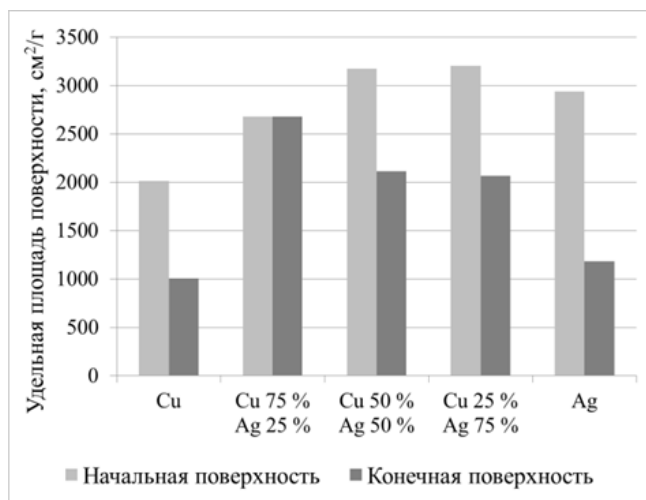


Рис. 2. Изменение величины удельной площади поверхности образцов в ходе эксперимента

Из полученной зависимости видно, что монометаллические наночастицы меди и серебра склонны к агрегации в большей степени, чем биметаллические, при этом также имеет значение выбор прекурсора для синтеза [2]; агрегация наночастиц серебра несколько более выражена, чем у наночастиц меди, однако их стабильные поверхности примерно одинаковы.

И начальные, и конечные значения площади поверхности биметаллических образцов больше, чем была бы сумма площадей поверхности монометаллических образцов, взятых в соответствующих пропорциях. Такой характер зависимости говорит о проявлении синергизма в свойствах бинарных частиц – свойства смешанной системы не являются простой комбинацией свойств отдельных её компонентов.

Сильнее всего синергетный эффект проявляется при соотношении Cu:Ag 75%:25%. В данной системе добавка серебра стабилизирует наночастицы меди, а дальнейшее увеличение его доли лишь увеличивает начальную поверхность, но снижает стабильность системы.

Явление синергизма позволяет синтезировать медно-серебряную каталитическую систему, характеризующуюся как высокой величиной площади активной поверхности, так и температурной стабильностью, значительно улучшенной по сравнению с монометаллическими системами.

Выводы

1. Стабильность активной поверхности наночастиц монометаллов Cu и Ag можно повысить при формировании смешанных биметаллических наночастиц.

2. Сочетание меди и серебра в наночастице характеризуется синергетным эффектом в адсорбционных свойствах, который проявляется в увеличении площади активной поверхности и её стабилизации.

3. Синергизм адсорбционных свойств меди и серебра наиболее выражен при соотношении Cu:Ag = 75%:25%.

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. Пшеницын М.Б., Боева О.А. Включение легирующих добавок металлов в наночастицы меди для противостояния деградации адсорбционной поверхности. Международная научно-практическая конференция 21–23 сентября 2022 года, г. Севастополь.

2. Пшеницын М.Б., Ланин Л.О., Боева О.А. Влияние легирующих добавок на стабильность поверхности наночастиц меди. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI, № 9 (258). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 160 с.

УДК 66.061.35 + 321.039.3*11

Панюкова Н.С., Иванов П.И., Хорошилов А.В.

Исследование процесса образования аминотартратного комплекса борной кислоты для концентрирования изотопа бор-11

Панюкова Наталия Сергеевна – аспирант 1-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Хорошилов Алексей Владимирович – кандидат химических наук, директор ЦКП им. Д.И. Менделеева;
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.
 Khoroshilov.a.v@muctr.ru

*В статье рассмотрены результаты исследования образования аминотартратного комплекса борной кислоты при взаимодействии водного раствора борной и винной кислот с раствором три-*n*-октиламина в *o*-ксилоле при различном соотношении объемов фаз и различном числе контактов водной и органической фаз применительно к работе узла обращения потока по изотопу бор-11 в системе жидкость-жидкость.*

*Ключевые слова: борная кислота, изотопы бора, три-*n*-октиламин*

INVESTIGATION OF THE FORMATION OF THE AMINO-TARTRATE COMPLEX OF BORIC ACID FOR THE CONCENTRATION OF THE BORON-11 ISOTOPE

Paniukova N.S., Ivanov P.I., Khoroshilov A.V.

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

*The article discusses the results of a study of the formation of an amino-tartrate complex of boric acid in the interaction of an aqueous solution of boric and tartaric acids with a solution of tri-*n*-octylamine in *o*-xylene with a different ratio of phase volumes and a different number of contacts of aqueous and organic phases in relation to the operation of the boron-11 isotope flow reversal unit in a liquid-liquid system.*

*Keywords: boric acid, boron isotopes, tri-*n*-octylamine*

Введение

В развитие исследований двухфазной системы жидкость-жидкость, образованной водным раствором смеси борной и винной кислот, с одной стороны, и раствором три-*n*-октиламина в *o*-ксилоле, с другой [1 – 3], помимо концентрирования изотопа бор-10, что имеет место в органической фазе такой системы, целесообразно рассмотреть возможность получения борной кислоты, обогащенной более тяжелым изотопом бора – бор-11. Последний, например, может быть востребован при изучении процессов термоядерного синтеза [4, 5], а также как нейтронно-прозрачный материал в электронике и в полупроводниковой промышленности [6-9]. Из-за характера химического равновесия в системе «водный раствор смеси борной и винной кислот – аминотартратный комплекс борной кислоты в *o*-ксилоле» при рассмотрении процесса концентрирования бор-11 необходимо предусматривать соответствующий узел обращения потоков и установить для него оптимальные условия процесса. Работа посвящена изучению процесса перевода бора из водной фазы указанной выше системы в раствор три-*n*-октиламина в *o*-ксилоле с образованием аминотартратного комплекса борной кислоты при различном соотношении водной и органической фаз при температуре 20 °С.

Экспериментальная часть

В качестве исходной водной фазы использован раствор с концентрациями 0,26 М борной кислоты и 0,28 М винной кислоты, приготовленный весовым методом с точностью 0,001 г на свежеприготовленной деионизированной воде (18,2 МОм·см). В качестве

исходного органического раствора использован 0,5 М раствор три-*n*-октиламина в *o*-ксилоле, приготовленный объемным методом с точностью 0,01 см³. Растворы приводили в контакт при соотношении объемов органической фазы к водной (О:В) 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 и 1:8. Время контакта во всех экспериментах составляло 1 ч. По окончании уравнивания отделяли органическую фазу от водной и подвергали последнюю центрифугированию при частоте вращения ротора центрифуги 14 500 об/мин в течение 10 мин для удаления следов органики, после чего из полученной водной фазы отбирали пробу на анализ и остаток при том же значении О:В вновь подвергали контакту с исходным раствором три-*n*-октиламина. Число контактов *N* составляло от 1 до 3. Определение содержания бора было выполнено на оптико-эмиссионном спектрометре индуктивно связанной плазмы Agilent 5800 VDV по эмиссионной линии 249,772 нм при аксиальном обзоре плазмы. При этом предварительно пробы водной фазы разбавляли 2 %-ым раствором азотной кислоты, приготовленным из деионизированной воды и концентрированной HNO₃ кислоты, очищенной методом субперегонки.

По результатам анализа проб водной фазы получена зависимость (рис. 1) количества бора в равновесной водной фазе $n_{\text{вод}}^*$ от отношения О:В, эквивалентному количеству три-*n*-октиламина, приведенному в контакт с водным раствором борной и винной кислот, при числе контактов фаз $N = 1, 2, 3$.

Полученные результаты по равновесному содержанию бора в водной фазе (рис. 1) во всех рассмотренных случаях свидетельствуют о преимущественном переходе бора в фазу раствора

органического комплекса. Стоит отметить, что сложный характер зависимости изменения величины $n_{\text{вод}}^*$ при варьировании О:В обуславлен равновесными концентрациями бора в органической и водных фазах, что подробно рассмотрено ранее в работах [1 – 3]. При этом с увеличением N минимум зависимости, то есть наиболее эффективное отношение О:В для перевода бора в органический комплекс, смещается от О:В = 1:1 при $N = 1$ к О:В = 1:4 при $N = 3$, что объясняется суммарным снижением содержания бора в водном растворе после очередного контакта водной и органической фаз.

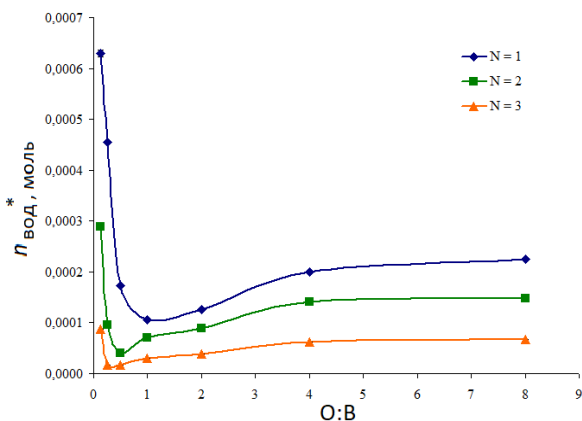


Рис. 1. Изменение количества бора в равновесной водной фазе при варьировании отношения объемов фаз и различном числе контактов фаз.

Для количественной оценки перехода бора из водного раствора в органический комплекс можно воспользоваться величиной степени извлечения Γ бора:

$$\Gamma = \frac{n_{\text{орг}}^*}{n_{\text{орг}}^* + n_{\text{вод}}^*} \times 100 \quad (1)$$

где $n_{\text{орг}}^*$ и $n_{\text{вод}}^*$ – количество бора в органической и водной фазах, соответственно.

В результате по выражению (1) были получены эмпирические зависимости (рис. 2) общего вида (2):

$$\Gamma_{\Sigma} = a \cdot \ln N + b \quad (2)$$

где, Γ_{Σ} – суммарная степень извлечения бора после N -контактов; N – число контактов фаз; a и b – эмпирические коэффициенты (таблица 1).

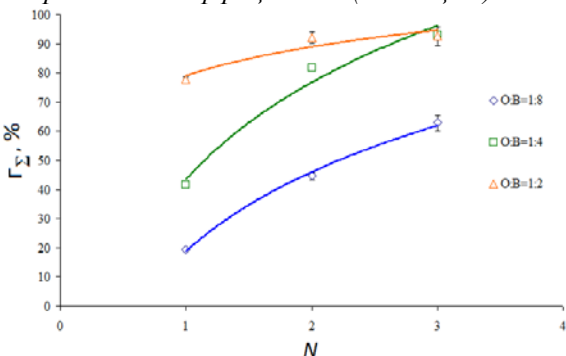


Рис. 2. Зависимость суммарной степени извлечения бора от числа контактов фаз при разном значении отношения О:В.

Таблица 1. Коэффициенты эмпирических уравнений суммарной степени извлечения бора

Отношение объемом фаз О:В	a	b	Коэффициент корреляции r
1:2	14,14	79,09	0,8862
1:4	48,07	43,42	0,9739
1:8	39,31	18,78	0,9966

В интервале изменения N (рис. 1) наибольшее значение $\Gamma_{\Sigma} = (93,1 \pm 1,4) \%$ присуще отношению О:В = 1:4. При этом в пределах ошибки определения степени извлечения можно считать равным значение $\Gamma_{\Sigma} = (92,6 \pm 3,2) \%$, характеризующее отношение О:В = 1:2. Для случаев, в которых О:В = 1:1, 2:1, 4:1, 8:1, максимальная степень извлечения достигалась уже после первого контакта фаз и была равна, соответственно, $(86,4 \pm 1,2) \%$, $(83,9 \pm 1,3) \%$, $(74,30 \pm 0,62) \%$ и $(71,17 \pm 0,68) \%$, однако суммарный затраченный объем раствора три- n -октиламина в оксилоле в этих случаях будет существенно больше. Например, для случая О:В = 1:4 за три контакта фаз суммарное количество затраченного раствора три- n -октиламина будет характеризоваться суммарным О:В = 3:4, а случае, когда при каждом контакте фаз О:В = 1:1 суммарное значение О:В составит уже 3:1, то есть в 4 раза больше, чем в предыдущем случае при описанных выше условиях проведения процесса извлечения бора из водного раствора. Учитывая возможную вариативность каждого последующего контактов фаз для достижения наибольшей эффективности извлечения бора, в качестве узла обращения потоков по изотопу бор-11 можно рассмотреть последовательность аппаратов с перекрестным током фаз (рис. 3).

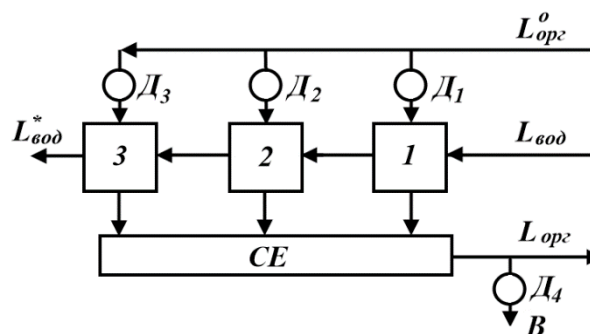


Рис. 3. Условная схема узла обращения потока по изотопу бор-11 с перекрестным током фаз: 1, 2, 3 – экстракторы; D_1, D_2, D_3, D_4 – дозирующие устройства; СЕ – смешивательная емкость; $L_{\text{орг}}^o$ – поток исходного раствора три- n -октиламина в оксилоле; $L_{\text{вод}}$ – поток водного раствора борной и винной кислоты из каскада разделения; $L_{\text{вод}}^*$ – поток водной фазы с остаточным содержанием бора; $L_{\text{орг}}$ – поток органического комплекса бора в каскад разделения; B – поток отбора продукта по изотопу В-11.

Заключение

Несмотря на относительно малую степень извлечения бора, равную $(86,4 \pm 1,2) \%$ при О:В = 1:1,

полученные данные позволяют прогнозировать суммарное извлечение бора из водной фазы при использовании перекрестного тока фаз, как это условно показано на рис. 3. Что касается данных по остаточному количеству бора в водной фазе (рис. 1) при различных значениях О:В, то увеличение числа контактов фаз в дальнейшем может быть полезным для расчета требуемого количества аппаратов при обращении потоков фаз, работа которых будет удовлетворять требованиям необходимой остаточной концентрации бора в потоке $L_{\text{вод}}^*$, а суммарное значение израсходованного раствора три-*n*-октиламина в *o*-ксилоле после смешения в узле *CE* (рис. 3) будет соответствовать требуемому потоку бора $L_{\text{орг}}^*$, возвращающемуся в каскад разделения изотопов бора.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП им. Д.И. Менделеева по гранту Минобрнауки РФ N 13.ЦКП.21.0009

Список литературы

1. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Separation of boron isotopes by chemical exchange in liquid-liquid systems // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1099. DOI: 10.1088/1742-6596/1099/1/012006.
2. Иванов П.И., Хорошилов А.В. Разделение изотопов бора методом химического обмена с использованием борной кислоты // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 2. С. 276-280.
3. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Boron isotope separation by extraction method: features of the phase composition and flow reflux // Journal of Physics: Conference Series. 2022. Vol. 2147. DOI: 10.1088/1742-6596/2147/1/012018.
4. Nevins W.M., Swain R. The thermonuclear fusion rate coefficient for $p\text{-}^{11}\text{B}$ reactions // Nuclear Fusion. 2000. Vol. 40. No 4. P. 865 – 872.
5. Labaune C., Baccou C., Neuville C., Rafelski J. Laser-initiated primary and secondary nuclear reactions in Boron-Nitride // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. DOI: 10.1038/srep21202.
6. S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, and P. C. Canfield. Boron Isotope Effect in Superconducting MgB_2 // Physical review letters. 2001, 86(9): 1877-1880. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.1877.
7. P. J. Kervalishvili. Novel Approaches to Nanosensory Systems Development // American Journal of Condensed Matter Physics. 2015, 5(1): 1-9. DOI: 10.5923/j.ajcmp.20150501.01.
8. Canfield P.C., Crabtree G.W. Magnesium diboride: better late than never // Physics Today – 2003. V. 56. – P. 34 – 40.
9. Cheng F., Liu Y., Ma Z., Al Hossain M.Sh., Somer M. The isotope effect of boron on the carbon doping and critical current density of Mg_{11}B_2 superconductors // Journal of Materials Chemistry C – 2017. V. 5. – P. 663 – 668].

УДК 621.039.75

Прядко А.В., Тюпина Е.А., Тодавчич А.В., Сердюк Е.А., Приходько А.С.

Влияние модифицирования пористых материалов на сорбционную способность к I-131

Прядко Артем Викторович – аспирант 4-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиозкологии; pryadko-a1557@yandex.ru.

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

Тодавчич Александр Владиславович - студент V года обучения кафедры химии высоких энергий и радиозкологии;

Сердюк Екатерина Андреевна – студент IV года обучения кафедры химии высоких энергий и радиозкологии;

Приходько Александр Сергеевич – студент IV года обучения кафедры химии высоких энергий и радиозкологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

В данной работе рассмотрена модификация силикагеля хлоридом серебра путём нанесения металлического серебра восстановлением гидразином и последующего хлорирования нанесённого серебра хлоридом железа (III). Показано, что модифицированный силикагель обладает устойчивостью и высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам.

Ключевые слова: хранилища РАО, инженерные барьеры безопасности, радиоактивный иод, силикагель, хлорид серебра

INFLUENCE OF MODIFYING OF POROUS MATERIALS ONTO SORPTION PROPERTIES TOWARDS I-131

Pryadko A.V., Tyupina E.A., Todavchich A. V., Serdyuk E. A., Prikhodko A. S.

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

This paper discusses the modification of silica aerogel with silver chloride via applying metallic silver by hydrazine reduction and subsequent conversion of applied silver into silver chloride with use of iron (III) chloride. Modified silica aerogel was shown to have durability and high sorption properties towards iodide anions.

Key words: nuclear waste repositories, engineering safety barriers, radioactive iodine, silica aerogel, silver chloride

Введение

Основной стратегией захоронения высокоактивных отходов (ВАО) признано их размещение в глубинных хранилищах, в которых предусмотрены инженерные барьеры безопасности (ИББ) на основе бентонитовых глин, которые обладают высокими гидроизоляционными свойствами [1], способностью сорбировать радионуклиды [2] и устойчивы к воздействию агрессивных сред [3-5]. Однако в состав РАО также входит радиоактивный иод-129, который является одним из основных продуктов деления ^{235}U , обладает большим периодом полураспада (15,7 млн. лет), высокой подвижностью и органотропностью, ввиду чего он представляет особую опасность. В процессе переработки облучённого ядерного топлива (ОЯТ) радиоидод выделяют и отверждают в потенциально подвижных анионных формах I^- и IO_3^- [6], предотвратить миграцию которых бентонитовые ИББ не способны [7]. Включение в состав ИББ материала, сорбирующего радиоактивный иод в анионных формах, позволит обеспечить безопасность окружающей среды от данного радионуклида.

Для фиксации анионных форм радиоиода в жидкой фазе рассматриваются различные материалы, содержащие соединения железа, меди, серы, висмута, серебра, а также искусственные сорбенты – органоглины, слоистые двойные гидроксиды и металлорганические каркасные материалы [8]. Однако наиболее эффективными для фиксации радиоиода остаются соединения серебра, например,

хлорид серебра AgCl , который взаимодействует с иодид-анионами с образованием нерастворимого иодида серебра AgI [9]. С целью получения серебросодержащего сорбента для анионов иода ранее были разработаны различные способы модифицирования бентонитовых глин серебром, такие как перевод в Ag^+ -форму [10] или нанесение серебра в форме металла [11] и хлорида [12]. Однако не менее перспективным материалом основы такого сорбента является силикагель, также обладающий развитой поверхностью и находящий различное применение в ядерной промышленности, например, как материал основы сорбентов для иода как в летучих формах, образующихся при переработке ОЯТ [6, 13], так и в форме анионов [14].

Существует ряд методов нанесения на пористые материалы серебра в различных химических формах, одни основаны на осаждении нерастворимых в воде соединений, например, AgCl [12, 15], другие – на нанесении металлического серебра и его последующем переводе в требуемую химическую форму, что позволяет добиться более равномерного распределения серебра на поверхности материала [16], и, следовательно, более высокой скорости и эффективности сорбции иода и его соединений. В данной работе разработан способ модификации силикагеля хлоридом серебра через стадию металлического серебра и исследована сорбционная способность модифицированного материала по отношению к иодид-ионам.

Экспериментальная часть

Модифицирование силикагеля марки КСКГ проводили хлоридом серебра AgCl в количестве 7% по серебру от массы навески материала в два этапа. В ходе первого этапа на поверхность силикагеля наносили металлическое серебро восстановлением нитрата серебра раствором гидразина в форме гидразин-сульфата $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и аммиака NH_4OH [13, 17]. Для подбора оптимального соотношения реагентов исследовали непосредственное взаимодействие нитрата серебра с водным раствором, содержащим гидразин-сульфат и аммиак, при различных соотношениях реагентов. Навеску КСКГ в течение 24 часов пропитывали раствором нитрата серебра (ХЧ) и сушили при $90^\circ C$ в течение 12 часов. Количество нитрата серебра в растворе соответствовало заданному содержанию серебра на материале, объём раствора был равен водоёмкости навески силикагеля. Затем на силикагель воздействовали раствором гидразин-сульфата в аммиачной среде. О протекании реакции судили, отбирая пробу жидкой фазы на часовое стекло и добавляя небольшое количество соляной кислоты HCl: в присутствии непрореагировавших ионов серебра Ag^+ выпадал белый осадок хлорида AgCl. По окончании реакции силикагель снова высушивали при $105^\circ C$ в течение 12 часов.

В ходе второго этапа нанесённое на материал серебро переводили в форму хлорида AgCl, воздействуя на силикагель раствором хлорида железа (III) $FeCl_3$. Оптимальные условия реакции определяли, исследуя непосредственное взаимодействие слоя 10 мг металлического серебра с растворами хлорида железа (III) различных концентраций и определяя количество непрореагировавшего серебра.

Образцы КСКГ с нанесённым серебром в форме металла Ag и хлорида AgCl исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Германия). Сорбционные свойства силикагеля с нанесённым хлоридом серебра подтверждали, исследуя сорбцию микроколичеств иода-131 в форме иодид-анионов I^- исходным и модифицированным силикагелем из дистиллированной воды с начальной активностью радиоиода $2 \cdot 10^3$ Бк/мл при Т:Ж = 1:100 и комнатной температуре. Через 1; 2; 4; 6 и 24 часа после начала эксперимента систему центрифугировали при 8000 об/мин в течение 10 минут, отбирали пробу жидкой фазы и определяли скорость счёта ^{131}I на гамма-спектрометре МКС-01А «Мультирад-гамма» (НТЦ «Амплитуда», Россия). Степень сорбции радиоиода S, % рассчитывали по формуле:

$$S = 100 \cdot (I_0 - I) / I_0,$$

где I – скорость счёта ^{131}I в отобранной пробе жидкой фазы, I_0 – скорость счёта ^{131}I в пробе жидкой фазы, отобранной до начала эксперимента.

Для определения устойчивости полученного сорбента в различных средах на образцы силикагеля с

нанесённым хлоридом серебра в течение 1 суток воздействовали дистиллированной водой, модельными водами Нижнеканского кристаллического массива, 1М растворами KNO_3 , K_2SO_4 , KCl и 1 – 3М HNO_3 , после чего определяли долю растворённого серебра титрованием по методу Фольгарда.

Результаты и обсуждение

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что оптимальным для восстановления серебра на силикагеле является стехиометрическое количество гидразин-сульфата в присутствии аммиака при pH=13 в этих условиях реакция протекает мгновенно, что подтверждено результатом РФА. Хлорирование нанесённого на силикагель серебра проводили (в предварительно определенных условиях) при стехиометрическом соотношении реагентов и концентрации $FeCl_3$ 18 г/л в течение часа. Анализ результатов РФА модифицированного силикагеля показал наличие только рефлексов хлорида серебра, что подтверждает полный перевод нанесённого серебра в форму AgCl.

Результаты исследования сорбции радиоиода приведены на рисунке 1.

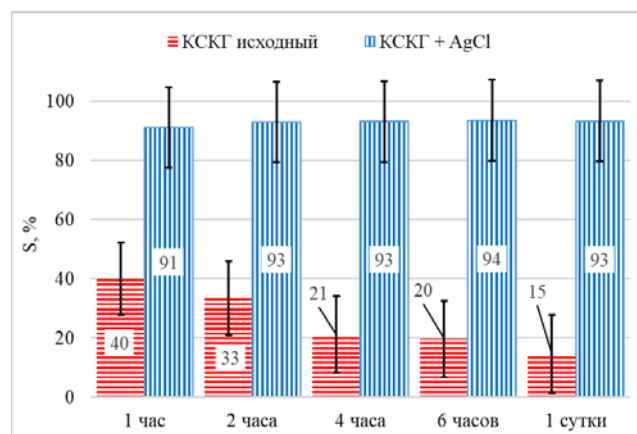


Рисунок 1. Степень сорбции ^{131}I на исходном и модифицированном силикагеле

Из данных рисунка 1 видно, что исходный силикагель обладает низкими сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам: в первый час степень сорбции достигает $40 \pm 12\%$, а в течение суток снижается до $15 \pm 13\%$, что говорит о непрочной фиксации ионов иода на силикагеле. Напротив, после модифицирования силикагеля хлоридом серебра равновесная степень сорбции составляет $93 \pm 14\%$, при этом сорбционное равновесие устанавливается в течение 1 часа и дальнейшей десорбции не происходит. Сравнивая полученный материал с ранее разработанными сорбентами, содержащими металлическое серебро, отметим, что при их модифицировании требовалось нанесения существенно большего количества серебра для достижения тех же сорбционных свойств: степень сорбции иодид-ионов инертными пористыми материалами с 8 – 32% серебра не превышала 60% [17], а для повышения равновесной степени сорбции

до 98% в течение 1 часа, количество нанесенного на силикагель серебра составляло 35% [14].

В результате предварительного исследования воздействия различных сред на модифицированный силикагель десорбция ионов серебра в жидкой фазе не происходила, что свидетельствует об устойчивости полученного материала в различных возможных условиях эксплуатации.

Заключение

В результате исследований был разработан сорбент, характеризующийся высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам, более низким содержанием серебра по сравнению с известными сорбентами и высокой устойчивостью в различных средах. Полученный материал может быть включён в состав бентонитовых ИББ для предотвращения миграции радиоактивного иода за пределы хранилищ РАО, что позволит обеспечить безопасность окружающей среды от данного радионуклида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-29-00607.

Список литературы

1. Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. – 2020. – № 1 (10). – С. 35 – 55.
2. Belousov P., Semenkov A., Zakusin S. et al. Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite and diatomite. // Minerals. – 2019. – Volume 9. – Issue 10. – 625.
3. Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов. Успехи в химии и химической технологии. — 2020. — Т. 34. – № 9 (232). — С. 17 – 19.
4. 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. – Volume 12. – Issue 6. – 3074.
5. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment // Sorption and Chromatography Processes. – 2015. – Том 15. – № 6. – С. 874 – 883.
6. Riley B.J., Vienna J.D., Strachan D.M. et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Volume 470. – С. 307 – 326.
7. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites // Clay Minerals. – 2018. – Volume 53. – Number 4. – С. 745 – 763.
8. Moore R. C., Pearce C.I., Morad J.W. et al. Iodine immobilization by materials through sorption and redox-driven processes: A literature review // Science of the Total Environment. – 2020. – Volume 716. – 132820.
9. McKinney D., Hesterberg D. Kinetics of AgI precipitation from AgCl as affected by background electrolyte // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 2007. – Volume 273. – №. 2. – С. 289 – 297.
10. Buzetzky D., Nagy N. M., Kónya J. Use of silver-bentonite in sorption of chloride and iodide ions // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2020. – Volume 326. – №. 3. – С. 1795 – 1804.
11. Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Том 21. – № 1. – С. 26 – 32.
12. Тюпина Е. А., Прядко А. В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Том 23. – №. 1. – С. 74 – 85.
13. Пат. RU 2346346 C2, МПК G21F 9/02 (2006.01). Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивного иода на основе силикагеля / Кулюхин С.Н., Михеев Н.Б., Каменская А.Б. и др. Заявитель и патентообладатель Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. – № 2007106920/06; заявл. 10.09.2008; опубл. 10.02.2009. Бюл. №4. – 5 с.
14. Asmussen R. M., Matyáš J., N.P. Qafoku et al. Silver-functionalized silica aerogels and their application in the removal of iodine from aqueous environments // Journal of hazardous materials. – 2019. – Volume 379. – 119364.
15. Sohrabnezhad S., Rassa M., Dahanesari E. M. Spectroscopic study of silver halides in montmorillonite and their antibacterial activity // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2016. – Volume 163. – С. 150 – 155.
16. Обручиков А. В., Меркушкин А. О., Закатилова Е. И. Композиционные серебросодержащие иодные сорбенты на основе высокопористой ячеистой керамики // Стекло и керамика. – 2016. – №. 7. – С. 6 – 11.
17. Richard H., Karg V., Schönfeld T. Sorbents for radioiodide on the basis of finely divided silver in porous materials // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 1984. – Volume 82. – №. 1. – С. 81 – 91.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.57: 546.56

Пшеницын М.Б., Герасев Н.С., Конопацкий А.С., Боева О.А.

Сравнение каталитических свойств моно- и биметаллических наночастиц на основе серебра и меди в реакции низкотемпературной конверсии протия

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант 1 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; pshenmichail@gmail.com.

Герасев Никита Сергеевич – студент;

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.

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

Научно-исследовательский центр "Неорганические наноматериалы" НИТУ "МИСиС",

119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 стр.1.

В статье представлены результаты каталитических исследований систем, состоящих из нанесённых на носитель моно- и биметаллических наночастиц меди и серебра в реакции орто-пара конверсии протия при криогенной температуре. В отличие от ранее исследованной системы золото-медь, данная не проявила склонности к синергизму в каталитических свойствах, что можно связать с практически схожей способностью атомов меди и серебра к перетягиванию электронной оболочки при взаимодействии.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, медь, адсорбция, катализ.

Magnetic Properties of Ag-Cu Bimetallic Nanoparticles at High and Low TemperaturesPshenitsyn M.B.¹, Gerasev N.S.¹, Boeva O.A.¹, Konopatsky A.S.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Scientific Research Center "Inorganic Nanomaterials" NUST "MISiS", Moscow, Russian Federation

The article presents the results of catalytic studies of systems consisting of supported mono- and bimetallic nanoparticles of copper and silver in the reaction of protium ortho-para conversion at cryogenic temperature. In contrast to the previously studied gold-copper system, this one did not show a tendency to synergism in catalytic properties, which can be associated with the almost similar ability of copper and silver atoms to pull the electron shell during interaction.

Key words: nanoparticles, silver, copper, adsorption, catalysis.

Объекты исследований

Образцы – каталитические системы, состоящие на 99 % масс. из носителя и на 1 % масс. из нанесённых на носитель моно- и биметаллические наночастицы серебра и меди вариативного состава. Наночастицы получены методом пропитывания с последующим разложением в вакууме. Образцы содержат стержнеобразные наночастицы, близкие по размеру, преобладает фракция с определяющим размером порядка 6,5 нм. В связи с этим можно не делать поправку на размерный эффект.

Экспериментальная часть

Стеклянная высоковакуумная установка для проведения исследований состоит из 4 основных узлов (рисунок 1): блока откачки, реакционного объёма, систем измерения давления и каталитических реакций, системы очистки газов (H₂, D₂). Все системы изготовлены из молибденового стекла для обеспечения высокой степени чистоты процессов.

С помощью системы откачки, включающей в себя ротационный насос (1), диффузионный масляный насос типа ЦВЛ-100 (2) и ловушек (3, 4), охлаждаемых жидким азотом, в установке достигается вакуум $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ Торр. Уровень вакуума определяется с помощью датчиков: термопарной лампы (область давления $\approx 10^{-1} - 10^{-3}$ торр) (5) и ионизационной лампы ПМИ (преобразователь манометрический ионизационный),

применяемой в диапазоне давлений $10^{-4} - 10^{-7}$ торр (6).

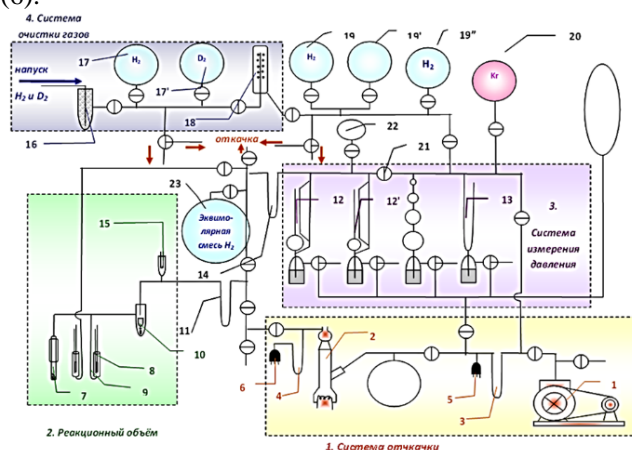


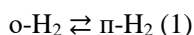
Рис. 1. Схема исследовательской установки: 1 – форвакуумный насос, 2 – диффузионный насос, 3, 4 – азотные ловушки насосов, 5 – термопарная лампа, 6 – ионизационная лампа, 7 – реактор, 8 – рабочая ячейка теплопроводности, 9 – ячейка сравнения, 10 – галлиевый затвор, 11 – азотная ловушка, 12, 12' – манометры Мак-Леода, 13 – U-образный манометр, 14 – азотная ловушка системы измерения давления, 15 – термопарная лампа, 16 – цеолитная ловушка, 17, 17' – баллоны для неочищенных газов, 18 – палладиевый наконечник, 19, 19', 19'' – баллоны для чистых газов, 20 – емкость с криптоном, 21 – кран,

22 – калибровочная ёмкость, 23 – баллон.

Реакционный объем установки, в котором проводятся исследования, включает в себя реактор (7), в который помещается исследуемый катализатор; ячейки теплопроводности (8, 9), с помощью которых анализируется состав реакционной смеси в ходе эксперимента; реактор отделен от остального реакционного объема галлиевым затвором (10) и азотной ловушкой (11). В чашку затвора заливается эвтектический сплав Ga–In–Sn в соотношении 62,5 : 21,5 : 16, температура замерзания которого 284 К, а упругость паров при 800 К не превышает 10-8 мм рт. ст.

Анализ состава газовой смеси производится с помощью одной или двух катарометрических ячеек. Рабочая ячейка (8) является частью реакционного объема, а ячейка сравнения (9) заполнена смесью исходного состава.

Образцы исследованы в реакциях орто-пара и пара-орто конверсии протия (1) при 77 К и давлении 0,5 Торр.



Измерение скорости исследуемой реакции проводилось статическим методом без циркуляции газовой смеси при 0,5 Торр (при таком давлении не наблюдается диффузионного искажения кинетики реакции). По изменению концентрации изотопных молекул водорода во времени строятся кинетические кривые, типичный вид такой кривой приведен на рисунке 2.

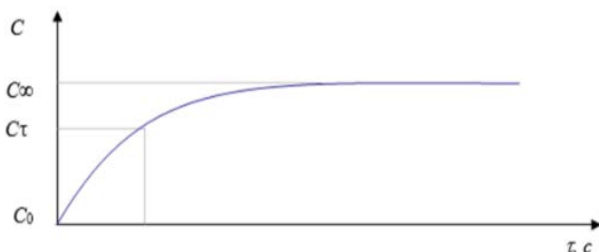


Рис. 2. Схематическое изображение типичной кинетической кривой.

По данным кинетической кривой производится расчёт степени превращения F по уравнению:

$$F = \frac{c_\tau - c_0}{c_\infty - c_0} \quad (2)$$

где c_0 , c_τ , c_∞ – исходная, текущая и равновесная концентрации соответственно одной изотопной формы водорода.

Далее строится график зависимости $\ln \frac{1}{1-F} - \tau$,

типичный вид которого представлен на рисунке 3, из которого рассчитывается константа скорости первого порядка.

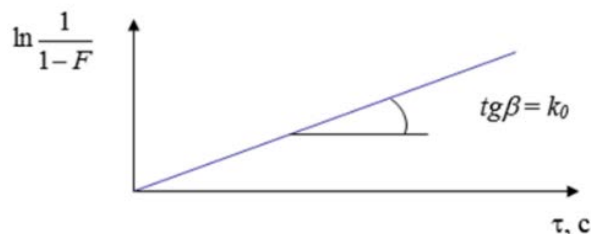


Рис. 3. Обработка кинетической кривой

Далее производится расчёт удельной каталитической активности по уравнению (3) – активность отнесена к площади активной поверхности:

$$K_{уд} = \frac{k_0 \cdot N_T}{S_H} \quad (3)$$

где N_T – число молекул водорода в реакционном объеме при температуре протекания реакции, S_H – активная поверхность металла, которая рассчитывается из результатов низкотемпературной адсорбции водорода, см^2 .

Для определения величины N_T , реакционный объем калибруется, и определяется зависимость числа молекул от температуры, при которой находится катализатор.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 4 представлены результаты каталитических исследований образцов в реакции орто-пара конверсии протия.

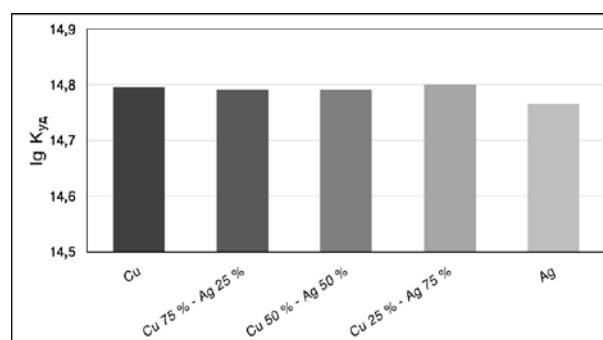


Рис. 4. Зависимость десятичного логарифма удельной каталитической активности образца в реакции орто-пара конверсии протия при 77 К от состава наночастиц.

На изображении видно, что удельная каталитическая активность образцов практически одинаковая в пределах погрешности экспериментов и равна $\approx (6,14 \pm 0,17) \cdot 10^{14}$ молекул/ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. Энергия активации реакции орто-пара конверсии в области низких температур (77–150К) для всех исследованных образцов с моно- и биметаллическими частицами Ag_nCu_m достаточно низкая и составляет $E_{\text{акт}} \approx 1$ кДж/моль. Сравнение значений удельной каталитической активности ($K_{уд}$) при 77 К в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена показывает, что конверсия протекает с более высокой скоростью, отличающейся на полтора - два порядка, что однозначно указывает на различный механизм реакций. Реакция изотопного обмена в молекулярном водороде идет по химическому

механизму с разрывом связи в молекулах протия и дейтерия, в то время как конверсия протия протекает по магнитному механизму без диссоциации молекулы на атомы, переворот ядерных спинов в молекуле осуществляется под действием магнитного поля катализатора. В качестве активного компонента каталитической системы выступают наночастицы металлов IB-группы. Следовательно, в наноразмерном состоянии металлы становятся магнитными.

Сравнение каталитических активностей Ag_nCu_m , полученных в данной работе, с активностями катализаторов на основе наночастиц золота и меди Au_nCu_m , изученных в предыдущих работах [1], показывает способность наночастиц металлов 1-б группы катализировать реакцию орто-пара конверсию протия с высокой скоростью. Это является следствием появления хемосорбции молекулярного водорода на поверхности наночастиц в отличие от массивных металлов IB-группы.

Однако при формировании биметаллических наночастиц у системы Au-Cu в отличии от Ag-Cu проявляется ярко выраженный синергетический эффект, заключающийся в увеличении каталитической активности биметаллических частиц по сравнению с активностью монометаллов. Данное обстоятельство можно объяснить различием электроотрицательностей (χ) элементов, входящих в структуру биметаллической частицы. Значения χ золота составляет 2,64 по шкале Полинга, χ серебра – 1,93 и χ меди – 1,90. Золото, являясь более электроотрицательным элементом по сравнению с медью, способно смещать к себе общие электроны (или электронную плотность). Повышенная электронная плотность на поверхности наночастиц приводит к увеличению каталитической активности. У биметаллической частицы, состоящей из серебра и меди с практически равными электроотрицательностями, не происходит смещения электронной плотности и, как следствие этого эффекта, не наблюдается синергизма в каталитических свойствах Ag_nCu_m .

Выгодно выделяет данную каталитическую систему то, что её удельная активность в реакции орто-пара конверсии при 77 К выше, чем у катализаторов на основе плёнок редкоземельных металлов [2], что делает её более экономически привлекательной в случае прикладного использования.

Заключение

На основе вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Моно- и биметаллические наночастицы системы Au_nCu_m проявляют высокую каталитическую активность в реакции орто-пара конверсии протия;

2. Реакция орто-пара конверсии протия протекает по магнитному механизму, а сами наночастицы обладают магнитными свойствами.

3. В системе Ag_nCu_m в отличие от ранее исследованной системы Au_nCu_m не наблюдается синергического эффекта, вследствие близких значений электроотрицательностей элементов;

Работа выполнена в рамках программы развития ПХТУ 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. Пшеницын М. Б. Каталитические свойства биметаллических наносистем меди и золота Au-Cu 75:25 в реакции дейтеро-водородного обмена / М. Б. Пшеницын, М. В. Леонова, О. А. Боева // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. № 9(244). – С. 143-145.

2. Жаворонкова, К. Н. Низкотемпературный изотопный обмен в молекулярном водороде и орто-пара конверсия протия на плёнках металлов и интерметаллидов / К. Н. Жаворонкова, О. А. Боева // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 1(211). С. 85-87.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.57: 546.56

Пшеницын М.Б., Ланин Л.О., Конопацкий А.С., Боева О.А.

Магнитные свойства биметаллических наночастиц Ag-Cu в области высоких и низких температур

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант; pshenmichail@gmail.com.

Ланин Леонид Олегович – студент;

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.

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

Научно-исследовательский центр "Неорганические наноматериалы" НИТУ "МИСиС",
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 стр.1.

В статье представлены результаты каталитических исследований нанесённых на носитель моно- и биметаллических наночастиц на основе серебра и меди в широком интервале температур. Модельными реакциями выступили орто-пара и пара-орто конверсия протия, дейтеро-водородный обмен. Обнаружено, что добавление серебра к меди позволяет сохранить магнитные свойства наночастиц за пределами криогенной области.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, медь, адсорбция, катализ.

Magnetic Properties of Ag-Cu Bimetallic Nanoparticles at High and Low Temperatures

Pshenitsyn M.B.¹, Lanin L.O.¹, Konopatsky A.S.², Boeva O.A.¹

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

² Scientific Research Center "Inorganic Nanomaterials" NUST "MISiS", Moscow, Russian Federation

The article presents the results of catalytic studies of supported mono- and bimetallic nanoparticles based on silver and copper in a wide temperature range. The model reactions were ortho-para and para-ortho conversion of protium, deuterium-hydrogen exchange. It was found that the addition of silver to copper makes it possible to preserve the magnetic properties of nanoparticles outside the cryogenic region.

Key words: nanoparticles, silver, copper, adsorption, catalysis.

Объекты исследований

Образцы представляют собой нанесённые на носитель моно- и биметаллические наночастицы серебра и меди. Общая масса наночастиц составляет 1% от каталитической системы. В образце, содержащем биметаллические наночастицы, соотношение серебра и меди составляет 1:3. Носителем является γ -Al₂O₃ марки «Трилистник», производства Редкинского каталитического завода. Удельная поверхность носителя составляет 220 м²/г с преобладанием пор размером 8-10 нм.

Синтез образцов для исследований

Первым этапом приготовления каталитической системы является подготовка носителя. Оксид алюминия промывается бидистиллированной водой до тех пор, пока не перестанет появляться белая взвесь. После он помещается в печь, где прокаливается при 600 °С в течение 5 часов. Далее производится охлаждение в сушильном шкафу.

Вторым этапом является приготовление пропиточных растворов и пропитка носителя. 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 серебряных наночастиц взят нитрат серебра (AgNO₃) (ХЧ); медных наночастиц – тригидрат нитрата меди (Cu(NO₃)₂·3H₂O) (ЧДА). Биметаллический образец получен смешением растворов данных солей. В

приготовленные растворы помещаются гранулы носителя на 5 дней, после чего проводится сушка при 60 °С с периодическим перемешиванием.

Третьим и заключительным этапом является помещение образца в реактор установки, где в вакууме происходит постепенное нагревание до 300 °С и выдерживание при данной температуре в течение 2 часов.

Определение размеров наночастиц

Размеры и форма наночастиц определяются методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. Измерение проводится после проведения экспериментов. Обработка изображений проводится вручную в программе ImageJ. Для достаточно надежных результатов размер выборки составляет 300 наночастиц. В итоге программа представляет отчёт, в котором содержится процентное содержание размерных фракций.

Образцы содержат наночастицы, близкие по размеру, преобладают фракции с определяющим размером около 6,5 нм. В связи с этим можно не делать поправку на размерный эффект. Для примера на рисунке 1 представлено ПЭМ-изображение образца, а на рисунке 2 – результаты его обработки.

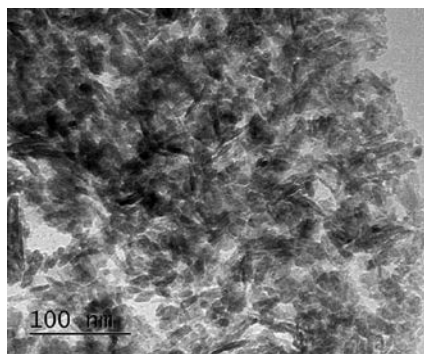


Рис. 1. ПЭМ-изображение образца 25% Ag – 75% Cu.

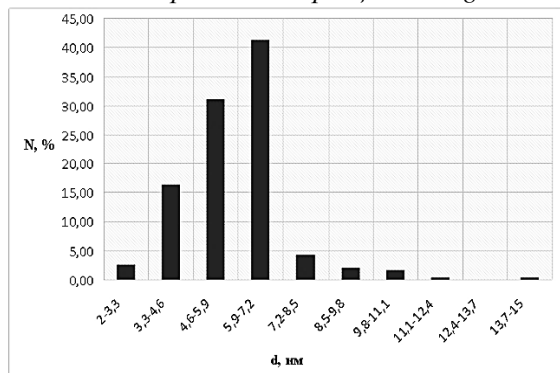


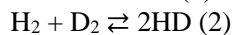
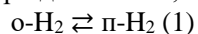
Рис. 2. Распределение наночастиц по размерам в образце 25% Ag – 75% Cu.

Как видно из рисунка 1, наночастицы имеют стержнеобразную вытянутую форму, их определяющим размером является диаметр. На рисунке 2 видно, что наночастицы имеют относительно широкое распределение по размерам, характерное для синтеза частиц методом пропитки. Тем не менее, большинство частиц представлено размером $4,6 \div 7,2$ нм.

Экспериментальная часть

Стекловакуумная установка для проведения исследований состоит из блока откачки, реакционного объёма, систем измерения давления и каталитических реакций, а также системы очистки газов (H_2 , D_2). Все системы изготовлены из молибденового стекла для обеспечения высокой степени чистоты процессов.

Образцы исследованы в реакциях орто-пара и пара-орто конверсии противя (1) и дейтеро-водородного обмена (2) в интервале температур от -196 °C до 206 °C при давлении 0,5 Торр.



Для каждого образца проводится исследование способности к адсорбции водорода при различных температурах, это даёт возможность соотносить каталитическую активность катализаторов через количество активных центров.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 представлены результаты каталитических исследований образцов в реакции дейтеро-водородного обмена.

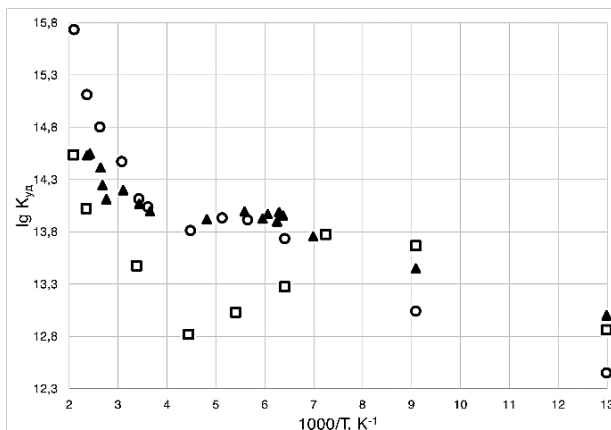


Рис. 3. Зависимость десятичного логарифма удельной каталитической активности образцов от обратной температуры в реакции дейтеро-водородного обмена: квадраты – Ag; кружки – Cu; треугольники – 25 % Ag- 75 % Cu.

На изображении видно, что при повышении температуры от -196 °C до ≈ -100 °C каталитическая активность растёт, при этом энергия активации варьируется и составляет 2-4 кДж/моль в зависимости от образца, что соответствует механизму Или. При дальнейшем росте температуры происходит снижение каталитической активности, с минимумом в районе -50 °C, после чего она возрастает, и реакция имеет энергию активации, равную ≈ 8 кДж/моль у серебряного и биметаллического образцов, что соответствует механизму Ридила, и ≈ 24 кДж/моль – у медного, что соответствует механизму Бонгоффера-Фаркаса. Провал в каталитической активности объясняется сменой преобладающих форм адсорбированного водорода с молекулярной на атомарную, что приводит к смене механизмов протекания реакции дейтеро-водородного обмена.

Следует отметить, что катализатор является высокоактивным и сопоставим с системой на основе наночастиц Cu-Au, рассмотренной в исследовании [1]. Примечателен тот факт, что медные частицы, полученные из нитрата в отличие от хлоридных, способны катализировать реакцию дейтеро-водородного обмена.

На рисунке 4 представлены результаты каталитических исследований образцов в реакции орто-пара конверсии противя в координатах Аррениуса. Важно обратить внимание на то, что данная реакция протекает в ≈ 100 раз быстрее дейтеро-водородного обмена в области низких температур, что свидетельствует об ином механизме процесса, а именно магнитном, из чего следует вывод о наличии у наночастиц всех образцов магнитных свойств в области криогенных температур. На изображении видно, что каталитическая активность образца на основе наночастиц серебра при температуре выше -150 °C начинает снижаться вплоть до -50 °C, после чего вновь увеличивается. В то же время медный и биметаллический катализаторы сохраняют свою активность на примерно одном уровне во всём диапазоне исследованных температур. Отсюда следует вывод, что образцы Cu и 25 % Ag-75

%Cu сохраняют магнитные свойства за пределами криогенных температур, как минимум, до 150 °С. Данное явление можно объяснить как образованием медной оболочки вокруг серебряного ядра, так и синергетическим взаимодействием.

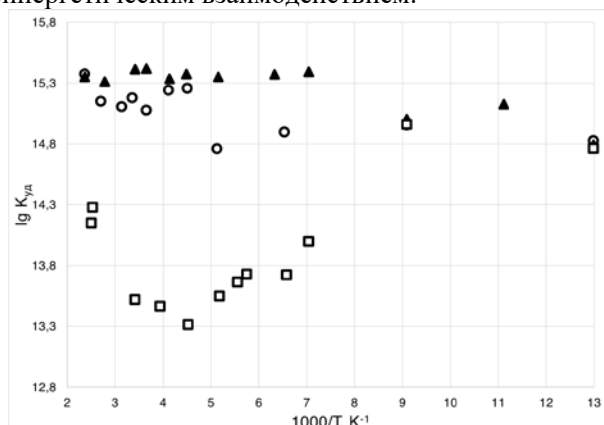


Рис. 4. Зависимость логарифма удельной каталитической активности образцов от обратной температуры в реакции орто-пара конверсии протия: квадраты – Ag; кружки – Cu; треугольники – 25 % Ag-75 % Cu

Рассмотренные образцы проявили относительно высокую каталитическую активность в реакции орто-пара конверсии протия и сопоставимы с катализаторами системы Cu-Au в области криогенных температур [2]. Однако, в отличие от системы медь-золото, рассматриваемые образцы не проявили синергии в каталитических свойствах.

Заключение

На основе вышесказанного можно сделать

следующие выводы:

1. Моно- и биметаллические наночастицы системы Ag-Cu проявляют каталитическую активность в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена;

2. Исследованные наночастицы обладают магнитными свойствами в области криогенных температур, однако при выходе за эту область магнетизм сохраняют образцы, содержащие медь;

3. Рассмотренные катализаторы сопоставимы по каталитической активности с системой Cu-Au, однако несколько уступают ей, поскольку, в отличие от неё, не проявляют синергизма.

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. Пшеницын М. Б., Леонова М.В., Боева О.А. Каталитические свойства биметаллических наносистем меди и золота Au-Cu 75:25 в реакции дейтеро-водородного обмена // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 9(244). С. 143-145.
2. Биметаллические наносистемы меди и золота в реакции орто-пара конверсии протия / Н. И. Нестерова, Н. С. Панюкова, М. В. Леонова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. №9 (232). С. 66 – 68.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.57: 546.56

Пшеницын М.Б., Нигматуллина Э.Р., Конопацкий А.С., Боева О.А.

Каталитические свойства моно- и биметаллических наночастиц системы Ag-Cu в реакции дейтеро-водородного обмена

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант; pshenmichail@gmail.com.

Нигматуллина Эльвина Рашитовна – студент;

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

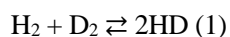
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

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

Научно-исследовательский центр "Неорганические наноматериалы" НИТУ "МИСиС",
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 стр.1.*В данной статье представлены результаты исследования катализаторов на основе моно- и биметаллических наночастиц меди и серебра вариативного состава в реакции дейтеро-водородного обмена при криогенной температуре. Образцы проявили относительно высокий уровень каталитической активности, схожий с каталитическими системами на основе наночастиц золота. Предположительно, при синтезе данных наночастиц методом пропитки образуется структура с медным ядром и серебряной оболочкой.**Ключевые слова: наночастицы, серебро, медь, адсорбция, катализ.***Catalytic properties of mono- and bimetallic nanoparticles of the Ag-Cu system in the reaction of deuterium-hydrogen exchange**Pshenitsyn M.B.¹, Nigmatullina E.R.¹, Konopatsky A.S.², Boeva O.A.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Scientific Research Center "Inorganic Nanomaterials" NUST "MISiS", Moscow, Russian Federation*This article presents the results of a study of catalysts based on mono- and bimetallic copper and silver nanoparticles of variable composition in the reaction of deuterium-hydrogen exchange at cryogenic temperature. The samples showed a relatively high level of catalytic activity, similar to catalytic systems based on gold nanoparticles. Presumably, during the joint synthesis of copper and silver nanoparticles by the impregnation method, the Cu@Ag core-shell structure is formed.**Key words: nanoparticles, silver, copper, adsorption, catalysis.***Введение**

Основная используемая форма дейтерия – D₂O. Характерными особенностями тяжелой воды являются крайне низкое сечение захвата тепловых нейтронов и в 3 – 4 раза более эффективная в сравнении с графитом способность к замедлению нейтронов. Данные свойства определили применение тяжелой воды в качестве теплоносителя и замедлителя в некоторых типах исследовательских и энергетических реакторов. Наряду с сероводородным, в число методов получения D₂ входит криогенная ректификация водорода. В природном водороде преобладают две формы: H₂ и HD, концентрация HD составляет 0,0147 ат. %, при такой концентрации форма D₂ практически отсутствует. Выделяют 3 стадии криогенной ректификации водорода. Первая – начальное концентрирование: разделение H₂ и HD. Вторая – каталитическое разложение HD на H₂ и D₂. Третья – конечное концентрирование D₂. В сравнении с сероводородным, аммиачным и метиламиновым способами криогенная ректификация водорода является крайне экологичной, а по сравнению с ректификацией воды обладает более высоким коэффициентом разделения, однако проигрывает по ряду параметров химическому изотопному обмену в системе вода-водород [1].

Каталитическое разложение HD протекает по реакции (1):



В области криогенных температур равновесие реакции смещено в сторону образования гомоядерных форм (например, при температуре жидкого водорода (T = 20,4 К) константа равновесия K_p = 6,6). На практике эту реакцию проводят при температуре ~ 300 К, когда K_p = 0,3, и глубина превращения невелика, к тому же необходимы энергозатраты на повторное охлаждение потока, что увеличивает себестоимость продукта. Решением обеих этих проблем было бы использование катализатора реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода (ГМИО), обладающего высокой каталитической активностью при криогенных температурах [1].

Помимо сугубо прикладного использования реакция ГМИО водорода является модельной и используется в фундаментальных исследованиях гетерогенного катализа. Для дальнейшего развития теории катализа в целом и нанокатализа в частности, необходима всеобъемлющая фундаментальная база. Данное исследование призвано сделать вклад в исследование каталитических свойств наночастиц металлов IB- группы в реакции криогенного дейтеро-водородного обмена.

Объекты исследований

Исследованные каталитические системы представляют собой нанесенные на носитель металлические наночастицы. В качестве носителя выбран γ-Al₂O₃ марки «Трилистник». Наночастицы получают методом пропитки носителя

необходимыми солями металлов с последующим термическим разложением в вакууме. Таким образом, исследованию подлежат образцы, содержащие моно- или биметаллические наночастицы серебра и меди вариативного состава.

Определение размеров наночастиц

Размеры и форма наночастиц определены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. Измерение проводится после экспериментов. Обработка изображений выполняется вручную в программе ImageJ. Для достаточно надежных результатов производится выборка с включением не менее чем 300 наночастиц. Согласно представленному программой отчёту, образец содержит наночастицы, близкие по размеру, преобладает фракция с определяющим размером порядка $6,0 \pm 1,5$ нм. В связи с этим можно не делать поправку на размерный эффект.

Экспериментальная часть

Образцы исследуются в реакции дейтеро-водородного обмена (1) при 77 К и давлении 0,5 Торр.

Анализ состава газовой смеси осуществляется непрерывно методом теплопроводности, основанном на различной теплоёмкости молекул смеси H_2 - D_2 . Согласно кинетической теории, коэффициент теплопроводности газа пропорционален его теплоёмкости и обратно пропорционален корню квадратному из молекулярного веса. При температурах ниже 180 К теплоёмкости водорода и дейтерия сильно различаются (рис. 1), что позволяет применить катарометрический метод для анализа смеси.

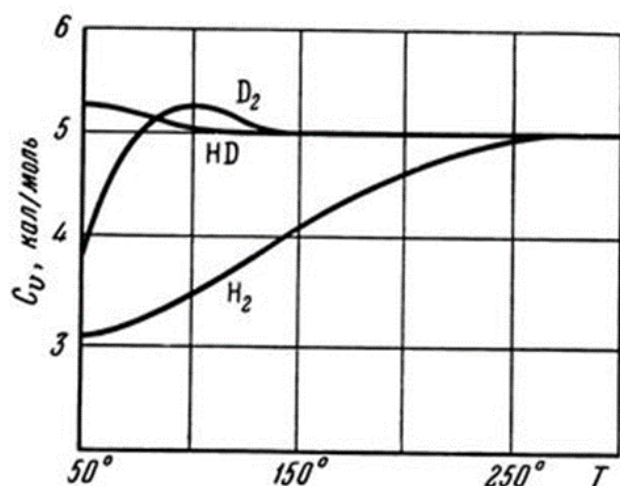


Рис. 1. Температурная зависимость теплоёмкости изотопных форм водорода.

Катарометрическая ячейка является частью реакционного объёма, внутри ячейки находится нагревательные элементы (платиновая проволока, намотанная на стеклянную палочку, в которой впаяны молибденовые вводы, приваренные к платине через никелевые пластинки), представляющие собой тонкие спирали из проволоки, по которой течёт ток, в результате чего происходит нагрев спирали. Сопротивление термоэлементов изменяется в

зависимости от их температуры. Снаружи стенка ячейки термостатирована жидким азотом, в зависимости от теплопроводности газа меняется температура термоэлемента. Он соединён проводником в мостовую схему, в которой элементы играют роль резисторов. Мост имеет контакты питания и измерительные контакты. Если сопротивления на всех плечах моста равны, то между измерительными контактами моста разность потенциалов равна нулю. Сигнал с нуля-вольтметра усиливается с помощью схемы АЦП и выводится на экран компьютера. Скорость отклонения стрелки нуля-вольтметра в схеме моста пропорциональна скорости изменения состава газовой смеси.

Для возможности сопоставления каталитической активности образцов необходима некая эталонная физическая величина. На эту роль выбрана площадь активной адсорбционной поверхности, поскольку она отражает количество активных центров на поверхности образца. Активная поверхность каждого образца определяется по разности количества, напущенного для контакта с обезгаженным катализатором водорода и остаточным его количеством после установления в системе равновесия. Для подтверждения равновесного состояния измерения количества остаточного водорода проводится до тех пор, пока оно не перестанет изменяться.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 представлены результаты каталитических исследований образцов в реакции дейтеро-водородного обмена при 77 К. На оси абсцисс отоброжен элементный состав наночастиц; на оси ординат — логарифм удельной каталитической активности.

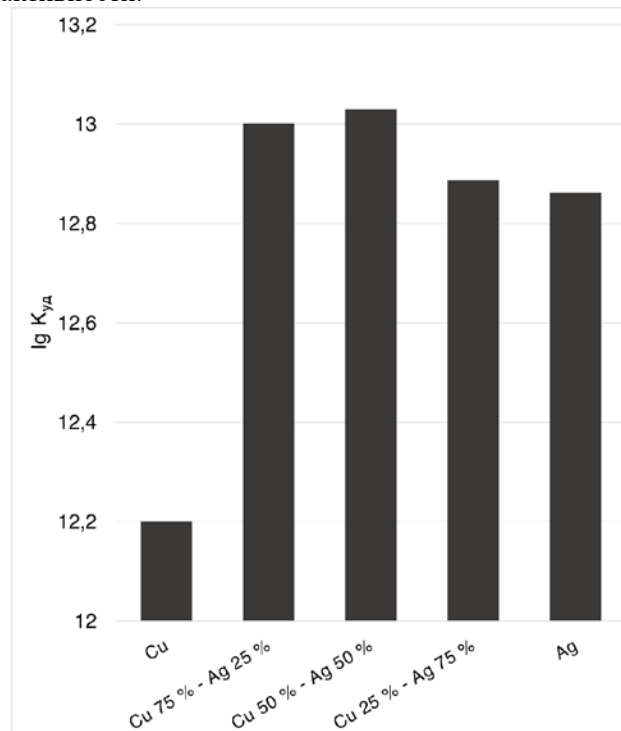


Рис. 2. Зависимость удельной каталитической активности образца в реакции дейтеро-водородного обмена при 77 К от состава наночастиц.

На рисунке видно, что каталитические активности монометаллических наночастиц в реакции дейтеро-водородного обмена значительно отличаются. Образец на основе наночастиц серебра ($K_{уд} = (7,29 \pm 0,12) \cdot 10^{12}$ молекул \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$) ~ в 4 раза более эффективен по сравнению с медным ($K_{уд} = (1,82 \pm 0,34) \cdot 10^{12}$) молекул \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$. Биметаллические образцы проявили активность на уровне, сходном с моночастицами Ag. В связи с этим можно сделать предположение, что при совместном синтезе бичастиц системы Ag-Cu методом пропитки образуется структура “ядро-оболочка” с медным ядром и серебряной оболочкой, определяющей свойства сформировавшейся наночастицы.

Также заметен более высокий уровень активности образцов с долей серебра в составе наночастиц 25 ($K_{уд} = (1,15 \pm 0,12) \cdot 10^{13}$ молекул \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$) и 50 % ($K_{уд} = (1,07 \pm 0,08) \cdot 10^{13}$ молекул \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$) по сравнению с прочими. Вкупе с тем, что разницы в каталитической активности значительно превосходят погрешность эксперимента, следует вывод, что она обусловлена не аддитивностью свойств, а проявлением синергизма. Сравнивая данные результаты с более ранним исследованием системы Au_nCu_m [2], следует отметить, что степень выраженности синергизма меди с серебром значительно ниже, чем у меди с золотом. Этот факт позволяет сделать предположение, что проявление синергизма у биметаллических образцов тем ярче выражено, чем больше разница электроотрицательностей образующих их металлов. Для системы Au_nCu_m она равна 0,74 по шкале Полинга, в то время как для Ag_nCu_m – 0,03.

Заключение

На основе вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Моно- и биметаллические наночастицы системы Ag-Cu проявляют каталитическую активность в реакции дейтеро-водородного обмена по сравнению с массивными металлами;
2. Биметаллические наночастицы системы Ag_nCu_m проявляют слабовыраженный эффект синергии в каталитических свойствах;
3. Предположительно, при синтезе биметаллических наночастиц системы Ag-Cu по методике пропитки носителя с последующим термическим разложением, серебро стремится образовать оболочку вокруг медного ядра.

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. Реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода как тестовая реакция для каталитических свойств композитных систем на основе наночастиц переходных металлов / О. А. Боева, М. О. Сергеев, К. Н. Жаворонкова, А. А. Ревина // Перспективные материалы. 2013. № S14. С. 378-385.
2. Пшеницын М. Б., Леонова М.В., Боева О.А. Каталитические свойства биметаллических наносистем меди и золота Au-Cu 75:25 в реакции дейтеро-водородного обмена // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 9(244). С. 143-145.

УДК 541.135/.135.5:544.6.018.47-036.5

Рощупкина Д.А., Сергиенко А.С., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А., Растунова И.Л.

Восстановление вольтамперных характеристик электролизеров с твердополимерной мембраной типа NAFION

Рощупкина Дарья Алексеевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ), e-mail: musandros2001@gmail.com

Сергиенко Андрей Сергеевич, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; Вораксо Иван Андреевич, аспирант 3 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., доц., заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики.

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

В данной работе было исследовано влияние предложенной методики восстановления твердополимерных мембран типа Nafion на эффективность работы электролизера. Основной характеристикой эффективности выступили вольтамперные характеристики (ВАХ) электролизера. Было установлено их улучшение при предварительно проведенной процедуре восстановления ионообменного материала по сравнению с ВАХ исходной мембраной.

Ключевые слова: электролиз воды, твердополимерный электролит, мембрана Nafion, вольтамперные характеристики (ВАХ).

RECOVERY OF THE VOLT-CURRENT CHARACTERISTICS OF ELECTROLYSERS WITH A NAFION-TYPE SOLID-POLYMER MEMBRANE

Roschupkina D.A., Sergienko A.S., Chebotov A.Yu., Vorakso I.A., Rastunova I.L.

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

In this article, the effect of the proposed method for the recovery of solid polymer membranes of the Nafion type on the efficiency of the electrolyzer was studied. The main characteristic of efficiency was the volt-current characteristics (VCC) of the electrolyzer. An improvement of VCC was found with a previous recovery procedure of the ion-exchange material compared to the VCC of the original membrane.

Keywords: water electrolysis, solid polymer electrolyte, Nafion membrane, volt-current characteristics (VCC).

В процессах электролиза воды зачастую используются дорогостоящие ионообменные мембраны, в том числе катионообменные типа Нафийон или МФ-4СК. Эффективность работы таких мембран со временем эксплуатации постепенно снижается за счет различных деградиационных процессов, протекающих в структуре материала. Например, ионы металлов из питающей воды, а также ионы, образующиеся в результате выщелачивания конструктивных элементов электролизера при замещении протонов в структуре мембраны приводят к снижению пропускной способности с протонами твердополимерного электролита [1]. За счет регулярной замены мембран в электролизерах значительно увеличивается стоимость продукции, поэтому с целью увеличения их срока службы важной задачей является исследование возможности регенерации мембран.

В литературе описаны различные способы регенерации мембраны для электролиза, включающие как методы, в которых мембрана извлекается для процесса регенерации из электролизера, так и методы, в которых восстановление мембраны проводится путем ее обработки различными кислотами непосредственно в устройстве при одновременной подаче электрического тока в обратном направлении [2].

Большая часть таких работ ориентирована на восстановление мембран, использующихся в процессах получения хлора и гидроокисей щелочных металлов электролизом раствора хлорида щелочного металла [2, 3]. Работы, ориентированные на регенерацию твердополимерных электролитов для применения в процессе электролиза воды, в литературе отсутствуют.

Методики восстановления структуры мембраны частично схожи с процедурой предварительной активации свойств мембраны. Для этого применяют различные методы: от простого кипячения в воде в течение 30 мин до процедуры последовательной обработки такими окислителями, как перекись водорода, азотная кислота при температуре около 100°C с последующим длительным кипячением в воде. При этом время в разных публикациях варьируется от 30 мин и 72 часа до 8-72 ч [4].

В работе [5] также обобщенно приведены возможные способы подготовки мембран: перевод мембраны в протонную форму выдерживанием пленок в растворе HCl при комнатной температуре («холодный» способ) либо последовательным кипячением по 3 часа в растворе H₂O₂, воде, HNO₃, снова в воде. Сами авторы предлагают осуществлять перевод мембраны в

протонную форму путем выдерживания ее в 1 М HCl в течение суток и последующего кипячения в воде в течение 1 ч. Как результат, применение подобной окислительно-термической подготовки приводит к значительному повышению проводимости промышленных образцов МФ-4СК и Нафион.

В работе [6] окислительно-термическая подготовка проводилась последовательным кипячением мембран МФ-4СК в водных растворах 5%-й азотной кислоты, 10%-й перекиси водорода и дистиллированной воде по 3 часа на каждой из стадий.

В работах [7, 8], авторы которых исследовали адсорбционные свойства мембраны Нафион, предварительная активация свойств мембраны проводилась путем ее кипячения в 1 М HNO₃ в течение 1 час с последующим кипячением в деионизированной воде также в течение 1 часа, а регенерация - обработкой 0,1 М HNO₃ в течение 15 часов. В результате было установлено, что мембрана способна адсорбировать почти одинаковое количество ионов металлов Ni (II) и Fe (II) даже после 5 циклов адсорбции-десорбции, что позволяет говорить о возможности и перспективах регенерации обратимо деградировавших мембран.

В данной работе за основу для разработки метода восстановления твердополимерного электролита была взята методика восстановления, предложенная в работе [9]. Согласно приведенной авторами методике перевод мембраны в исходную H-форму проводили путем кипячения в водном растворе азотной кислоты, с последующим выдерживанием в ацетоне и кипячением в деионизированной воде.

Главным преимуществом предложенной в данной работе методики восстановления твердополимерных электролитов является отсутствие необходимости разборки электролизера и перемонтажа мембраны, что позволяет значительно упростить процесс регенерации, в отличие от большинства способов регенерации, представленных в литературе.

Методика восстановления состоит в последовательной промывке неразборной ячейки электролизера при помощи насоса подогретым до температуры 30-35°C раствором азотной кислоты, затем – подогретой до той же температуры дистиллированной водой в течение установленного промежутка времени. Время варьировалось от 30 мин до 4 часов. Концентрацию раствора азотной кислоты изменяли от 1,5 до 7 % масс. Параметры процесса восстановления представлены в таблице 1.

Таблица 1. Варьирование параметров процесса восстановления твердополимерной мембраны

Номер опыта	Концентрация HNO ₃ , масс. %	Время промывки HNO ₃ , ч	Время промывки дистиллятом, ч
1	1,5	3	1
2	3	1,5 (0,5+0,5+0,5)	1,5 (0,5+0,5+0,5)
3	7	4	1
4	10	3	1

Влияние процедуры восстановления мембраны на эффективность работы электролизера определялось с помощью его ВАХ – зависимости плотности тока от входного напряжения. Их измеряли в диапазоне напряжений 0-3 В, предварительно разогревая электролизер в течении 15 мин при потенциале 2 В. В работе используется ячейка электролизера, состоящая из корпуса с анодной и катодной камерами, разделенных ионообменной мембраной, к которой с обеих сторон прилегают титановые биполярная пластина и коллектор тока. Рабочая поверхность мембраны составляет 55 см².

Промывка растворами кислот 1,5 и 10 масс. % проводилась на одной деградировавшей ячейке, затем она заменялась другой, на которой была проведена промывка 3 и 7 масс. % HNO₃.

В случае концентрации кислоты 3 масс. % была проведена последовательная серия 30-ти минутных промывок поочередно раствором кислоты и дистиллятом с целью установить, какое влияние будет оказывать частая смена раствора на ВАХ. В результате было установлено, что существенного влияния данная манипуляция не оказывает. Можно предположить, что это происходит вследствие того, что за данный промежуток времени только лишь незначительная часть металлических ионов внутри объема мембраны успевает заместиться на протоны.

ВАХ каждой из ячеек до и после промывки электролизера представлены на рис. 1 и рис. 2.

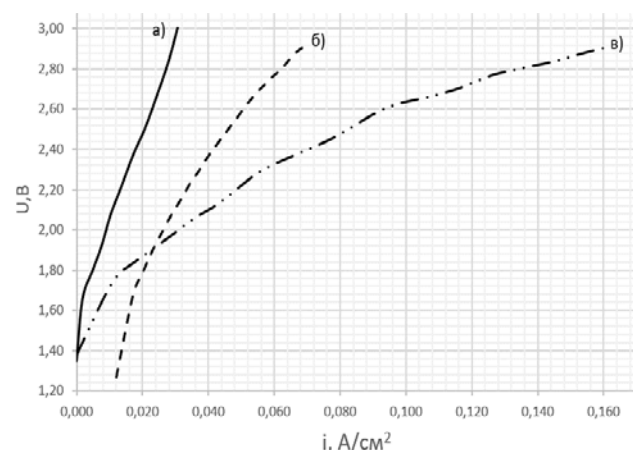


Рисунок 1. Вольтамперные характеристики 1-й ячейки электролизера: а) исходная мембрана; б) после промывки 1,5 масс. % HNO₃; в) после промывки 10 масс. % HNO₃.

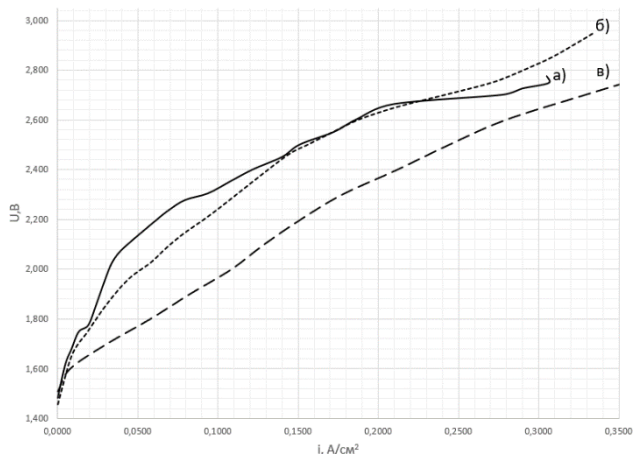


Рисунок 2. Вольтамперные характеристики 2-й ячейки электролизера: а) исходная мембрана; б) после промывки 3 масс. % HNO_3 ; в) после промывки 7 масс. % HNO_3 .

Также была проведена процедура термического восстановления другого деградировавшего электролизера с 2-мя ячейками в своем составе. Для этого электролизер выдерживали в течение 5 часов в печи при температуре 95 °С в условиях заполненности устройства водой. Идея реализации данной процедуры заключалась в приведении электролизера в состояние, близкое к эксплуатационному, с целью улучшения его ВАХ. Результаты влияния термической обработки на эффективность работы электролизера представлены на рис. 3.

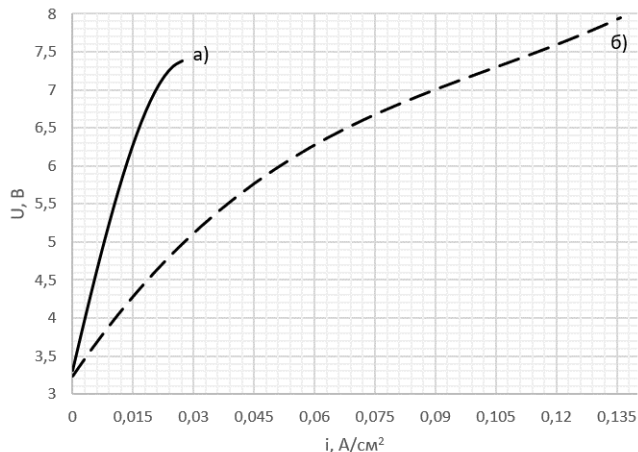


Рисунок 3. Вольтамперные характеристики электролизера с 2-мя ячейками: а) исходная мембрана; б) после отжига в печи.

Как результат, было предложено 2 методики (кислотная и термическая), позволяющие частично

восстановить ВАХ электролизера и повысить его эффективность работы. Данные методики восстановления требуют дальнейшего изучения и доработки.

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

Список литературы

1. Кудашова Д.С. Получение и свойства перфторированных мембран, модифицированных платиной, для водородного топливного элемента: дисс. ...канд. хим. наук. Краснодар, 2022. 146 с.
2. Способ регенерации ионообменной мембраны: пат. 2 515 453. Рос. Федерация. / Френкель А.С., Подойницын О.В., Стороженко П.А., Флид М.Р., Ромашин О.П., Карпова Т.В. № 2012153820/05; заявл. 13.12.2012; опубл. 10.05.2014.
3. Способ регенерации катионообменных перфторированных мембран: пат. 1717676. СССР. / Бобрин В.С., Львович Ф.И., Мазанко А.Ф., Отрошко Г.В. №4479652/26; заявл. 07.09.1988; опубл. 07.03.1992.
4. Лоза Н.В., Кононко Н.А., Шкирская С.А., Березина Н.П. Поляризационные характеристики ионообменных мембран МФ-4СК в зависимости от метода их модифицирования // Электрохимия. 2006. Т. 42. №8. С. 907-915.
5. Березина Н.П., Тимофеев С.В., Ролле А.Л., Федорович Н.В., Дюран-Видаль С. Электротранспортные и структурные свойства перфторированных мембран Нафион-117 и МФ-4СК // Электрохимия. 2002. Т. 38. №8. С. 1009-1015.
6. Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Hegman N., Pungor A. Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: electrotransport phenomena and morphology // Electrochimica Acta. 2009. №54. P. 2342-2352.
7. Rahul Keshav Jadhao. Nafion 324 membrane for removal of nickel (Ni) and iron (Fe) // International Journal of Chemical Sciences and Applications. 2013. V. 4. №2. P. 105-110.
8. Mohamed Mahmoud Nasef, Abdul Hamid Yahaya. Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on Nafion 117 membrane // Desalination. 2009. №249. P. 677-681.
9. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Прокунин С.В. Влияние циклов «модификация-регенерация» и заряда модифицирующего иона на водопроницаемость сульфокатионитной мембраны МФ-4СК // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. №8. С. 1499-1502.

УДК 542.61

Франкив С.О., Бояринцев А.В., Скуратова Е.А., Жуков Г.А., Степанов С.И.

Экстракционное извлечение и очистка урана(VI) из карбонатных растворов на многоступенчатом противоточном каскаде

Франкив Сергей Олегович – ассистент, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; frankiv.s.o@muctr.ru

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

Скуратова Елена Алексеевна – студент 6 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Жуков Глеб Андреевич – студент 2 курса 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 экспериментальные данные по экстракции целевого компонента – урана(VI) и примесей Cr(III), Mn(II), Cu(II), Sr(II), Y(III), Cs, Ba, La(III), Ce(IV), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Al(III), Mo(VI), Sn(IV) из карбонатных растворов карбонатом метилтри-*n*-октиламмония в толуоле. Проведен полный цикл экстракционной переработки модельного карбонатного раствора в режиме экстракция – промывка – твердофазная реэкстракция. На основании полученных результатов проведена оптимизация аффинажного экстракционного каскада и повышены коэффициенты очистки урана(VI) от примесей.*

Ключевые слова: уран, продукты деления, жидкостная экстракция, карбонат метилтриоктиламмония, карбонатные растворы, CARBEX процесс.

PURIFICATION OF URANIUM(VI) FROM CARBONATE SOLUTIONS USING SOLVENT EXTRACTION ON THE MULTI-STAGE COUNTERCURRENT CASCADE

Frankiv S.O., Boyarintsev A.V., Skuratova E.A., Zhukov G.A., Stepanov S.I.

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

*The article presents experimental data on the solvent extraction of uranium(VI) and Cr(III), Mn(II), Cu(II), Sr(II), Y(III), Cs, Ba, La(III), Ce(IV), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Al(III), Mo(VI), Sn(IV) from carbonate solutions with methyltri-*n*-octylammonium carbonate in toluene. A full cycle of extraction processing of the model carbonate solution was carried out in the extraction – washing – solid-phase reextraction mode. Based on the results obtained, the refining extraction cascade was optimized and the purification coefficients of uranium(VI) from impurities were increased.*

Key words: uranium, fission products, solvent extraction, methyltrioctylammonium carbonate, carbonate solutions, CARBEX process.

Введение

Жидкостная экстракция является одним из наиболее эффективных методов разделения и очистки редких элементов и цветных металлов, в том числе радиоактивных, от примесей, как в кислых, так и карбонатно-щелочных средах.

ПУРЭКС-процесс, традиционная технология переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) основанная на применении метода жидкостной экстракции из азотнокислых сред с использованием три-*n*-бутилфосфата (ТБФ) в качестве экстрагента в углеводородном разбавителе. Данный метод имеет ряд недостатков: высокая коррозионная активность азотной кислоты по отношению к материалам оборудования, значительные потери экстрагента связанные с его разложением в среде концентрированной азотной кислоты, а также большое количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО), которые необходимо перерабатывать.

В последнее время увеличился интерес к альтернативным, не кислотным водно-химическим методам для переработки ОЯТ и радиоактивных отходов (РАО) [2]. Они основаны на использовании

карбонатных или карбонатно-щелочных сред и применении методов осаждения, сорбции или экстракции. Однако, процессы осаждения не позволяют достигать высоких степеней очистки целевых делящихся материалов (ДМ) и осложняются протеканием совместного осаждения урана, плутония и продуктов деления (ПД). Процессы сорбции показали свою эффективность при переработке ЖРО содержащих низкие концентрации целевых металлов, но, они не решают задачи по фракционированию технологических растворов, образующихся в процессе растворения ОЯТ, которые содержат сотни грамм на литр урана и десятки грамм на литр плутония.

Достижение высоких коэффициентов очистки (до 10^7 - 10^8), которые в настоящее время достигаются в ПУРЭКС-процессе, обеспечивает использование процесса жидкостной экстракции.

В основе нового альтернативного подхода для переработки ОЯТ в карбонатных средах, CARBEX (КАРБонатная ЭКСтракция) процесса, заложена экстракционная переработка растворов после растворения ОЯТ [3]. В отличие от ПУРЭКС-

процесса, в КАРБЭКС-процессе все этапы переработки ОЯТ проводят в карбонатных средах, а для экстракционного аффинажа урана и плутония используют экстрагенты из класса четвертичных аммониевых оснований (ЧАО).

Ранее, в работе [4] были представлены результаты исследования эффективности различных типов экстрагентов для извлечения и очистки урана и минорных актиноидов из карбонатных сред. Было показано, что наиболее перспективными и эффективными экстрагентами для переработки уран-содержащих растворов и проведения очистки урана(VI) от примесей в карбонатных и щелочных растворах являются соли ЧАО.

В КАРБЭКС процессе на стадии жидкостной экстракции из карбонатных сред предусмотрено использование солей ЧАО, в частности, карбоната метилтриалкиламмония (МТАА) или карбоната метилтриоктиламмония (МТОА). Эти соединения обладают высокой селективностью и высокой радиационной устойчивостью, которая позволяет многократно использовать экстрагент в технологическом цикле без регенерации. Выделение урана из экстрактов в виде кристаллического осадка трикарбонатауранилата аммония (АУТК) на стадии твердофазной реэкстракции в цикле экстракция – промывка – реэкстракция, является преимуществом, т.к. позволяет уменьшить объемы жидких отходов, сократить количество технологических операций и увеличить коэффициенты очистки урана от примесей.

В настоящее время, проводятся активные исследования по разработке и оптимизации процессов экстракционного фракционирования карбонатных растворов после окислительного растворения ОЯТ [5].

Для повышения эффективности схемы экстракционного аффинажа урана в карбонатных средах, требуется проведение дополнительных лабораторных испытаний с моделированием многоступенчатого противоточного процесса и отработки полного цикла очистки U(VI) от продуктов деления в режиме экстракция – промывка – реэкстракция.

Целью данного исследования явилось: оптимизация аффинажной экстракции урана(VI) при переработке модельного карбонатного раствора на многоступенчатом противоточном каскаде в режиме экстракция – промывка – реэкстракция.

Методическая часть

В работе использовали оксиды U_3O_8 , Cr_2O_3 , MnO_2 , CuO , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 , SnO_2 и соединения CsI, $Sr(OH)_2$, $BaCO_3$ квалификации «х.ч.». В качестве экстрагента использовали карбонат МТОА, который синтезировали в соответствии с оригинальной методикой. Синтезированный продукт содержал не менее 98% основного вещества и менее 2% не прореагировавшего три-н-октиламина (в пересчете на сухой продукт). Содержание физически растворенной воды не превышало 15%. В качестве разбавителя использовали толуол квалификации «чда».

В качестве исходного модельного раствора в работе использовался карбонатный раствор, содержащий U(VI), табл. 1, который был получен путем растворения имитатора ОЯТ. Состав исходной шихты-имитатора ОЯТ был выбран в соответствии с массовым содержанием урана и ПД водо-водяного энергетического реактора ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 40 МВт·сут/кг после 3-х летней кампании и 5 лет выдержки в бассейне-охладителе.

Таблица 1. Химический состав модельного U(VI)-содержащего карбонатного раствора, в мг/л.

U	Al	Ca	Cr	Mn	Sm
120000	14,3	174	3,9	0,25	117
Cu	Sr	Y	Mo	Sn	Eu
0,73	1,1	10,8	912	1,7	3,3
Cs	Ba	La	Ce	Nd	
306	1,2	5,6	0,026	1,2	

Концентрацию РЗЭ, Мо и Cs анализировали методом ИСП–МС на приборе iCAP™ Q (производства «Thermo Fisher Scientific», США) и Agilent 7500ce (производства «Agilent Technologies», США).

Концентрацию урана в водных растворах определяли окислительно-восстановительным титрованием ванадатом аммония в присутствии дефиниламин-4-сульфоната натрия или фотометрическим методом с Арсеназо-3.

Экстракцию карбонатных и смешанных пероксо-карбонатных комплексов U(VI) из карбонатных растворов проводили в стеклянных делительных воронках емкостью 25 мл при интенсивном перемешивании, температуре $25 \pm 0,1^\circ C$, времени контакта фаз 10 мин.

Экспериментальная часть

По результатам ранее проведенных работ [5] было принято решение о необходимости оптимизации стадии экстракции в аффинажном каскаде. Для этого необходимо провести полный цикл переработки имитатора ОЯТ с целью наработки партии АУТК. Поэтому, на базе длительных воронок, был смонтирован модельный противоточный исчерпывающий каскад, состоящий из десяти ступеней экстракции одной ступени промывки и трех ступеней реэкстракции. Основной задачей исчерпывающего каскада является количественное выделение урана из карбонатных растворов после окислительного растворения ОЯТ. При этом происходит частичная очистка от ПД. Коэффициенты очистки после исчерпывающего каскада представлены в таблице 2.

Твердофазная реэкстракция урана из насыщенных экстрактов концентрированными водными растворами карбоната аммония сопровождается образованием кристаллов $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$, рис. 1 и 2.

Таблица 2. Коэффициенты очистки урана от имитаторов ПД достигаемые на исчерпывающем каскаде.

K _{оч} · 10 ⁵											
Cr	Mn	Sr	Ce	Y	Mo	Sn	Cs	Ba	La	Al	Cu
0,7	0,04	0,14	0,0005	0,01	0,014	0,08	0,002	0,23	0,02	0,142	<0,176



Рис. 1. Осадок AVTK полученный на стадии реэкстракции.

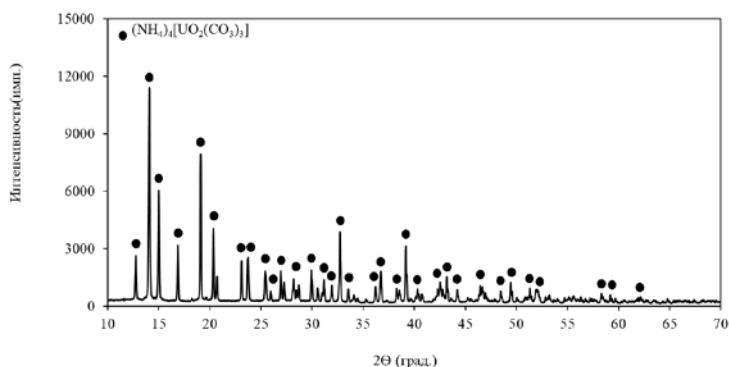


Рис. 2. Дифрактограмма осадка, полученного на стадии реэкстракции.

Как видно, полученный осадок представлен одной фазой состава $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, что подтверждает результаты, полученные ранее [5].

Для дальнейших экспериментов по оптимизации экстракционной части аффинажного каскада, полученный осадок растворяли в карбонате аммония. Содержание U(VI) в полученном растворе составило 59 г/л.

В предыдущих работах соотношение водной и органической фазы на стадии экстракции в аффинажном каскаде составляло 1:1, при этом полного насыщения органической фазы в таких условиях не достигалось. Было принято решение проводить аффинажный каскад в режиме насыщения органической фазы по U(VI). Для этого было необходимо подобрать оптимальное соотношение фаз, а также провести корректировку концентрации экстрагента.

На рис. 3 представлены значения коэффициентов распределения U(VI) и ПД в органическую фазу при различных соотношениях водной и органической фазы.

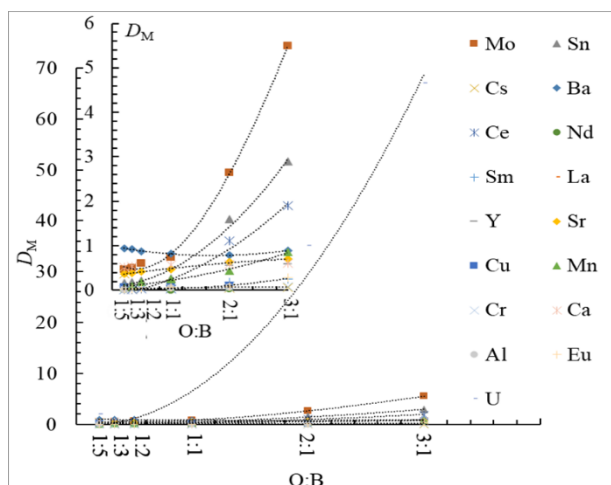


Рис. 3. Значение коэффициентов распределения U(VI) и ПД при экстракции 50% карбонатом МТОВА в толуоле.

Как видно из рис. 3, при увеличении соотношения O:B от 1:5 до 3:1 в пользу органической фазы,

коэффициенты распределения урана(VI) и ПД возрастают. Уран(VI) экстрагируется в данной системе лучше и вытесняет ПД при насыщении органической фазы.

Для достижения насыщения экстрагента ураном(VI), было необходимо подобрать оптимальные условия экстракции, при котором степень распределения урана будет наибольшей при этом увеличить соотношение O:B в пользу водной фазы. На основании полученных экспериментальных данных по распределению металлов при экстракции карбонатом МТОВА, оптимальным соотношением O:B было выбрано равным 1:2.

Исходя из полученных выше данных, был смонтирован модельный противоточный каскад, который состоял из четырех ступеней экстракции, одной ступени промывки и двух ступеней реэкстракции. На стадии экстракции соотношение O:B составляло 1:2, на стадии промывки – 1:1, а на стадии реэкстракции – 1:1. После 4-х циклов приближения к равновесию, был сделан разрез каскада, результаты которого представлены на рис. 4.

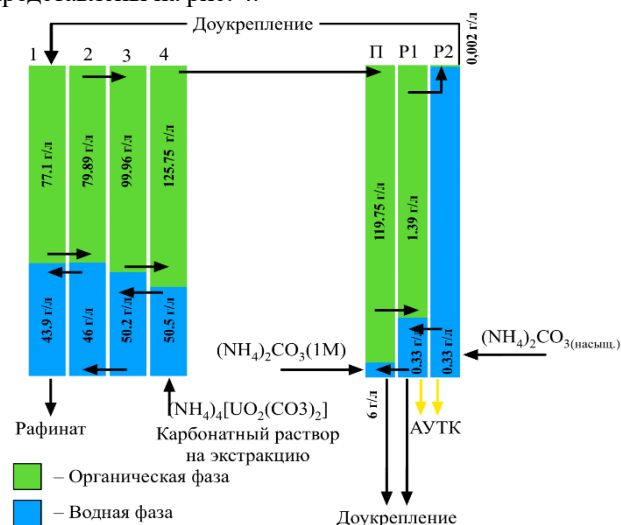


Рис. 4. Содержание урана(VI) в водной и органической фазах в экстракционной и промывной частях каскада и на стадии реэкстракции.

Резкстракция в аффинажном каскаде, также, как и в исчерпывающем каскаде, была организована в твердофазном варианте, с получением кристаллов $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

Как видно, рис. 4, в рафинате на выходе из первой ступени концентрация U(VI) составила 43,9 г/л, при этом содержание урана в экстракте на выходе из четвертой ступени составило 125,8 г/л, что свидетельствует о насыщении органической фазы. Полученный на стадии резкстракции осадок,

прокаливали при 800°C до порошка U_3O_8 , который анализировали на содержание примесей. Рассчитанные коэффициенты очистки урана от примесей в полученном образце U_3O_8 после аффинажного каскада представлены в табл. 3. Полученные значения коэффициентов очистки на порядок выше, чем в результатах, полученных нами ранее.

Таблица 3. Коэффициенты очистки после аффинажного каскада.

Коч · 10 ⁶											
Cr	Mn	Sr	Ce	Y	Mo	Sn	Cs	Ba	La	Al	Cu
0,9	0,02	0,1	0,0001	0,02	5,3	0,02	34,8	0,01	0,01	0,3	<0,007

Заключение

На основании проведенных исследований экстракции урана(VI) и имитаторов продуктов деления из модельного карбонатного раствора карбонатом метилтриоктиламмония в толуоле, определены значения коэффициентов распределения и разделения урана и ПД в зависимости от условий проведения экстракции.

При O:B = 1:2, коэффициенты разделения составили: $\beta_{\text{U(VI)/Mo(VI)}} = 1,8$; $\beta_{\text{U(VI)/Cs}} = 11$; $\beta_{\text{U(VI)/Sr}} = 2,6$; $\beta_{\text{U(VI)/La}} = 20$; $\beta_{\text{U(VI)/Ce(III)}} = 37$; $\beta_{\text{U(VI)/Nd}} = 110$; $\beta_{\text{U(VI)/Sm(III)}} = 11$; $\beta_{\text{U(VI)/Eu(III)}} = 23$; $\beta_{\text{U(VI)/Y}} = 11$; $\beta_{\text{U(VI)/Al}} = 37$; $\beta_{\text{U(VI)/Cr}} = 26$; $\beta_{\text{U(VI)/Sn}} = 4,9$; $\beta_{\text{U(VI)/Ba}} = 1,3$; $\beta_{\text{U(VI)/Mn}} = 6,1$.

Проведена оптимизация аффинажного экстракционного каскада и проведен полный цикл экстракционной переработки модельного карбонатного раствора, с учетом оптимизации, в режиме экстракция – промывка – резкстракция.

За счет оптимизации условий аффинажной экстракции, повышены коэффициенты очистки U(VI) от имитаторов ПД. Коэффициент очистки U(VI) от Mo(VI) составил $5,3 \cdot 10^6$, U(VI) от Cs – $3,5 \cdot 10^7$, U(VI) от Sr – $6,7 \cdot 10^4$, U(VI) от PЗЭ(III) – 10^4 - 10^6

Список литературы

1. Ровный С.И., Шевцев П.П., Современное состояние и пути совершенствования радиохимической технологии выделения и очистки урана и плутония // Вопросы радиационной безопасности, 2007. 2. с. 5–13.
2. Goff G.S., et al. Development of a novel alkaline based process for spent nuclear fuel recycling // AIChE Annual Meeting, Nuclear Engineering Division, Salt Lake City (Utah), USA. 2007. P. 4–9.
3. Stepanov S.I., Chekmarev A.M. Concept of spent nuclear fuel reprocessing // Dokl. Chem., 2008. 423. 1. P. 276–278.
4. Smirnov I.V., Karavan M.D., Logunov M.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Extraction of radionuclides from alkaline and carbonate media // Radiochemistry. 2018. 60. 5. P. 470-487.
5. Frankiv S.O., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I. et al. Purification of uranium(VI) from impurities of fission product surrogates by solvent extraction in the CARBEX process // RAD Conference Proceedings. 2021. 5. P. 57–61.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

РХТУ им. Д.И. Менделеева

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 9 (271)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
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