

ХТ'16

V Международная конференция-школа
по химической технологии

2016
Волгоград

Конференция проводится
при поддержке гранта РФФИ
№ 16-03-20204



Волгоградский государственный
технический университет

V МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда
по общей и прикладной химии

Том III



16–20 мая 2016 г.
Волгоград





В июле 2015 года на промплощадке АО «Каустик» был успешно введен в эксплуатацию производственный комплекс по выпуску синтетического гидроксида магния и оксида магния проектной мощностью 25 и 30 тыс. тонн в год.

Синтетический гидроксид магния

применяется в качестве высокоэффективного нетоксичного неорганического антипирена, наполнителя и дымоподавляющей добавки при производстве практически всех типов пластиков и наполненных (со)полимерных композиций на основе ПВХ, ПА, ПС, ПП, ПЭ, ПЭТФ, ЭВА, СКЭП и т.д.; в фармацевтической отрасли при производстве слабительных, антацидных и других магнийсодержащих препаратов; в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки – E-528; при выпуске добавок к смазочным маслам; в производстве магниевых соединений, катализаторов, промышленных чистящих средств, косметических средств и средств личной гигиены.

Высокочистый оксид магния используется в производстве резинотехнических изделий, трансформаторных сталей, химических соединений, присадок к смазочным маслам и мазутам, в пищевой и фармацевтической промышленности.



РУСРЕДМЕТ – современный производственно-исследовательский комплекс, позволяющий решать большинство задач в области химических технологий:

- разработка химико-технологических процессов в области переработки различных видов сырья, включая техногенные отходы, с выделением целевых компонентов, в том числе редких и редкоземельных элементов;
- подготовка исходных данных для проектирования производств;
- разработка конструкторской документации на нестандартное оборудование, используемое в химической промышленности;
- изготовление химико-технологического оборудования (экстракционного, сорбционного, емкостного, фильтровального, оборудования по газоочистке и др.);
- выполнение проектных работ;
- выполнение технико-экономических расчетов и др.

РУСРЕДМЕТ производит целый ряд надежного, технологического оборудования из различных типов сталей и полимерных материалов, предназначенного, в первую очередь для производств, в которых имеются процессы с использованием сильноагрессивных сред:

оборудование для экстракции: промышленные, лабораторные, пилотные каскады;

емкости;

реакторы (емкости с мешалками);

нутч-фильтры различной конструкции;

фильтровальные установки;

газоочистное оборудование (скрубберы);

сорбционные колонны.

Металлическое оборудование изготавливается из различных сортов нержавеющей сталей 12Х18Н10Т; ЭИ448; ЭИ 943; 10Х13Н17МДТ и других.

Оборудование из полимерных материалов изготавливается из напорных труб и плит из полипропилена европейских производителей (Австрия, Германия) с использованием только контактной тепловой сварки оплавлением, благодаря которой сварные узлы изделий приобретают надежные монолитные единицы.

Компания изготавливает как отдельные единицы различного оборудования, так и функциональные технологические узлы, комплектуемые вспомогательным оборудованием и приборами КИПиА (насосы, вентиляторы, датчики, запорная арматура и т.д.).

Контакты

198320, г. Санкт-Петербург, Красное Село, Кингисеппское шоссе, д.55.
Телефон: +7 (812) 741-72-95 +7 (812) 741-21-55. Факс: +7 (812) 741-21-55.
сайт: <http://rusredmet.ru/> E-mail: secretar@rusredmet.ru

Министерство образования и науки РФ
Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах
Научный совет по химической технологии
Научный совет по металлургии и металловедению
Федеральное агентство научных организаций РФ
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
Волгоградский государственный технический университет
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

V МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХТ'16

*Сборник тезисов докладов сателлитной конференции
XX Менделеевского съезда
по общей и прикладной химии*

Волгоград, 16–20 мая 2016 г.

Т о м 3

V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сб. тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16–20 мая 2016 г.: в 3 т. – Волгоград: ВолгГТУ, 2016. – Т. 3. – 2016. – 480 с.

ISBN 978-5-9948-2099-5

ISBN 978-5-9948-2102-2 (Т. 3)

Том 3 включает тезисы докладов на конференции, устных и стендовых докладов и сообщений заочных участников на заседаниях секции 6 «Химическая технология и материалы двойного назначения», секции 7 «Процессы и аппараты химических производств. Методы кибернетики в химической технологии», секции 8 «Аналитический контроль производства, экологические проблемы химической технологии» и секции 9 «Всероссийский симпозиум по химии и технологии экстракции и сорбции», а также авторский указатель.

Сопредседатели организационного комитета

Академик А.И. Холькин – Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
Член-корр. РАН В.И. Лысак – ВолгГТУ

Члены организационного комитета:

Член-корр. РАН В.А. Авраменко
Член-корр. РАН В.И. Бухтияров
Член-корр. РАН К.В. Григорович
Профессор, д.х.н. В.К. Иванов (ИОНХ РАН)
Профессор, д.х.н. А.Е. Костанян (ИОНХ РАН)
Д.т.н. М.В. Костина (ИМЕТ РАН)
Член-корр. РАН В.П. Мешалкин
Член-корр. РАН А.И. Николаев
Профессор, д.х.н. А.В. Навроцкий (ВолгГТУ)
Профессор, д.х.н. Ю.В. Попов (ВолгГТУ)
Член-корреспондент РАН А.М. Чекмарев
Профессор, д.х.н. Е.В. Шишкин (ВолгГТУ)
Член-корр. РАН Е.В. Юртов
Профессор, д.х.н. Ю.Л. Зотов (ВолгГТУ) – ученый секретарь
Д.т.н. Л.В. Акатьева (ИОНХ РАН) – ученый секретарь

Программный комитет конференции

акад. С.М. Алдошин – сопредседатель
акад. Л.И. Леонтьев – сопредседатель
акад. И.А. Новаков – сопредседатель

акад. В.Н. Анциферов

акад. О.А. Банных
акад. А.А. Берлин
акад. Ю.Н. Бубнов
акад. В.М. Бузник
акад. Н.А. Ватолин
акад. Е.М. Дианов
акад. М.П. Егоров
акад. И.Л. Еременко
акад. Ю.А. Золотов
акад. В.М. Иевлев
акад. Е.Н. Каблов
акад. Н.Т. Кузнецов
акад. В.В. Лунин
акад. Н.З. Ляхов
акад. Ю.М. Михайлов
акад. И.И. Моисеев
акад. А.М. Музафаров
акад. Б.Ф. Мясоедов
акад. О.М. Нефедов
акад. В.М. Новоторцев
акад. В.Н. Пармон

акад. А.И. Русанов
акад. Г.В. Сакович
акад. В.И. Сергиенко
акад. О.Г. Синяшин
акад. Л.А. Смирнов
акад. К.А. Солнцев
акад. В.М. Счастливец
акад. Б.А. Трофимов
акад. С.Н. Хаджиев
акад. А.Р. Хохлов
акад. Ю.В. Цветков
акад. А.Ю. Цивадзе
акад. В.Н. Чарушин
акад. М.Ф. Чурбанов
акад. В.Ф. Шабанов
акад. Г.П. Швейкин
акад. В.Я. Шевченко
акад. М.С. Юнусов
чл.-корр. Ю.М. Милехин
чл.-корр. Г.Л. Пашков
чл.-корр. П.А. Стороженко
чл.-корр. В.П. Федин

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 6	
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И МАТЕРИАЛЫ ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	5
Секция 7	
ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ. МЕТОДЫ КИБЕРНЕТИКИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	39
Секция 8	
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	151
Секция 9	
ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ЭКСТРАКЦИИ И СОРБЦИИ.....	245
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	350

Секция 6

*Химическая технология и материалы
двойного назначения*

Руководитель – член-корреспондент РАН *Ю.М. Милехин*,
Ученый секретарь – д.т.н. *Ю.Б. Банзула*

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ НАПОРНОГО ФОРМОВАНИЯ В ЦЕЛЯХ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗДЕФЕКТНОСТИ И КАЧЕСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**Банзула Ю.Б., Шиманский В.А., Ляханов Ю.А., Карязов С.В.,
Строгонов Д.О.**

*ФГУП «ФЦДТ «Союз»,
140090, Московская область, г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 42,
e-mail: fcdt@monnet.ru.*

Ключевые слова: высоковязкая среда, напорное формование, воздушные включения, физическое моделирование, математическое моделирование, оптимизация технологии.

Одним из распространенных способов изготовления изделий из высоковязких (вязкость в пределах $\sim 10 \dots 100$ тыс. П) полимерных композиций является метод напорного формования. При этом компоненты композиции смешиваются в планетарном смесителе, после чего мешалки отводятся вверх, а смесительная чаша транспортируется на позицию формования, которое осуществляется под давлением (до ~ 10 кгс/см²) посредством поршня, выдавливающего смесь в пресс-форму. Недостаток данной схемы - возможность наличия воздушных включений в заполненных пресс-формах. Образование этих включений может иметь место на разных стадиях технологического процесса (при смешении, при извлечении мешалок, а также на начальной стадии формования).

Цель исследования – разработка оптимальных технологических режимов изготовления изделий по схеме напорного формования с гарантированным исключением образования дефектов в виде воздушных включений. В докладе представлены результаты физического и математического моделирования образования воздушных включений по различным гидродинамическим механизмам, на основании которых была предложена усовершенствованная технология напорного формования.

Физическое моделирование процесса извлечения мешалок из чаши смесителя осуществлялось путем подъема модели мешалки с различными скоростями из вязкой среды. Опыты показали, что в данном случае воздушные включения проникают в смесь за счет закручивания струи, стекающей с мешалки, либо за счет перехле-

ста складок струи. Глубина проникновения падающей струи (т.е. и воздушных включений) в смесь тем больше, чем выше скорость подъема мешалки и выше вязкость. Была получена критериальная зависимость безразмерной глубины проникновения воздушных включений \bar{h} от критерия Стокса St (отношение критерия Фруда к критерию Рейнольдса) вида $\bar{h} = 4,18 \cdot St^{0,53}$ (при $St \leq 0,03$). Здесь $St = \mu U / (g \rho L^2)$; $\bar{h} = h / D_M$, где μ – вязкость; U – характерная скорость (здесь – скорость извлечения мешалки); g – ускорение силы тяжести; ρ – плотность; L – линейный размер (здесь – средний диаметр мешалки D_M); h – глубина проникновения воздушных включений. По результатам физического моделирования рекомендовано уменьшение скорости подъема мешалок (опускания чаши) до минимального технически возможного значения.

Образование воздушных включений возможно также на начальном этапе заполнения (без вакуума) пресс-формы снизу. Данный процесс был исследован путем математического моделирования совместно с сотрудниками Томского государственного университета (Г.Р. Шрагер, В.А. Якутенок и др.). Математическая формулировка задачи включала в себя запись уравнений движения в форме Стокса в совокупности с начальными условиями и граничными условиями на стенках, на свободной поверхности и на входной границе области течения. Результаты показали, что свободная поверхность смеси на начальном этапе поступления в пресс-форму через заливочную щель при неблагоприятных гидродинамических условиях формования (высокая вязкость или высокая скорость выдавливания смеси) имеет вид «языка», загибающегося вниз (под действием силы тяжести), в результате чего в области днища пресс-формы образуется воздушная полость. Математическое моделирование позволило получить обобщенную критериальную зависимость относительного объема отсекаемой воздушной полости на дне пресс-формы ($V_{отн}$) от критерия Стокса St . Здесь $V_{отн}$ – отношение максимальной площади сечения полости плоскостью, проходящей через ось заливочной горловины, к квадрату наименьшей ширины кольцевого канала в заливочной горловине. При расчете критерия St за U принимали среднюю скорость смеси на входе в заливочную горловину, а за L – радиус заливочной горловины. Зависимость $V_{отн}(St)$ – возрастающая функция при $St > St_{кр}$, аппрокси-

мируемая степенными выражениями вида $V_{\text{отн}} = A \cdot (St - St_{\text{кр}})^B$, где A и B – коэффициенты (в частности, при St до $\sim 0,2$ $A=2,0$ и $B=0,6$). Здесь $St_{\text{кр}}$ ($\approx 0,03$) – критическое значение параметра St , ниже которого смесь успевает растечься по дну пресс-формы, и воздушная полость не образуется. В связи с этим рекомендовано ограничение скорости выдавливания смеси поршнем (в начале формования) до значений, обеспечивающих $St < St_{\text{кр}}$.

Рекомендации по изменению технологического режима, вытекающие из результатов физического и математического моделирования, позволяют практически исключить возможность образования дефектов при извлечении мешалок и при заполнении пресс-формы. При проникновении воздушных включений на стадии смешения полностью их исключить не представляется возможным (при существующей схеме). Поэтому для исключения попадания включений в пресс-форму была разработана усовершенствованная технологическая схема формования с использованием шнекового насоса с вакуум-камерой, который устанавливается перед входом в пресс-форму. Для контроля воздушных дефектов в непрерывном режиме при течении смеси по массопроводу после насоса была использована рентгеновская телевизионная установка.

Доработанная технологическая схема напорного формования была внедрена в производство. Дефектоскопирование изделий, изготовленных по доработанной схеме, показало полное отсутствие воздушных включений. Усовершенствованная технология напорного формования с применением шнековых насосов и с использованием результатов физического и математического моделирования открывает перспективу внедрения данных разработок применительно к изготовлению изделий из композиций с широким диапазоном реологических характеристик.

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH РАСТВОРА НА ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИТИЯ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Волкова Т.С., Рудских В.В.

*ФГУП «Производственное объединение «Маяк»
456780, Россия, Челябинская область, г. Озерск, пр. Ленина, дом 31,
e-mail: cpl@po-mayak.ru*

Ключевые слова: литий, очистка, сорбция, катионит.

Повышенный интерес к литию в последние годы обусловлен расширением области его применения. Перспективным способом для извлечения и концентрирования лития из сложных по химическому составу растворов может быть сорбция.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния значения pH раствора на коэффициент распределения лития и примесных элементов (натрия, калия, магния и кальция) на стадии сорбции катионообменными смолами. В качестве сорбентов использовали сульфоновые, карбоксильные и фосфорнокислотные катиониты отечественного и зарубежного производства: СГ-1; КУ 2-8; Purolite C100; Purolite C104FL; Purolite S957; Resinex KW-8; Resinex KW-H.

Методика проведения экспериментов была следующей. В исходном монокомпонентном растворе изменяли значения pH среды в диапазоне от 3 до 9. Сорбцию исследуемых элементов в статических условиях проводили путем механического перемешивания навески катионита массой 0,1 г в воздушно-сухом состоянии с аликвотой имитационного раствора с массовой концентрацией элемента около 50 мг/дм³ объемом 10 см³ в течение 2 часов. Было установлено, что при данном времени контакта фаз обеспечивается достижение полного сорбционного равновесия для исследованных сорбентов. После окончания процесса сорбции твердую и жидкую фазу разделяли методом декантации и проводили измерение массовой концентрации исследуемого элемента в растворе масс-спектрометрическим методом. По результатам измерений производили расчет значений коэффициентов распределения K_d , см³/г.

В результате проведения экспериментальных работ установлено, что значения коэффициентов распределения лития от натрия и ка-

лия достаточно низкие (в большинстве случаев менее 3 для натрия и менее 10 для калия), т.е. очистка лития от этих элементов сорбционным методом представляет большую сложность. Для очистки литийсодержащих растворов от натрия и калия наиболее предпочтительно из исследованных катионитов использовать карбоксильный катионит Resinex KW-H, сульфокислотный катионит КУ 2-8 и смешанный фосфорсодержащий катионит Purolite S 957, причем величина pH очищаемого раствора должна составлять менее 3.

Выявлено, что для очистки литийсодержащих растворов от кальция и магния наиболее перспективным представляется смешанный катионит Purolite S 957. Значения коэффициентов разделения лития от магния и кальция в этом случае составляют от 130 до 350 и 250 до 370 соответственно. Большая эффективность очистки может наблюдаться при значении pH очищаемого раствора менее 3 (поскольку $K_d(\text{Ca})$ и $K_d(\text{Mg})$ в диапазоне pH от 3 до 8 неизменны, а $K_d(\text{Li})$ минимален при pH раствора, равном 3).

Значения коэффициентов разделения лития от магния и кальция, полученные для сульфокислотных катионитов составляют от 30 до 250 и 50 до 400 соответственно, что подтверждает принципиальную возможность разделения и очистки литийсодержащих растворов от катионов двухвалентных примесей с их использованием.

Следует отметить, что оптимальный диапазон значений pH раствора для извлечения исследуемых катионов составляет от 6 до 7 (в указанном диапазоне pH коэффициенты распределения максимальны), а для очистки литийсодержащих растворов от примесей – менее 3 (значения коэффициентов разделения лития от одновалентных примесей максимальны).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант № 15-13-10008).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НИТРОЭФИРОВ В ВОДЕ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Заботин М.Ю., Сидоров П.В., Акулин В.В., Жегров Е.Ф.

*Федеральное государственное унитарное предприятие
«Федеральный центр двойных технологий «Союз» (ФГУП «ФЦДТ «Союз»),
140090, Россия, Московская область, г. Дзержинский, ул. Ак. Жукова, д. 42,
e-mail: fcdt@monnet.ru, http: www.fcdt.ru*

Ключевые слова: эмульсия нитроэфиров в воде, нитроглицерин, ультразвуковая обработка, диспергирование, взрывобезопасность.

Одной из причин образования непромесов в пороховой массе баллиститного типа (ПМ БТ) и, следовательно, увеличения времени технологического цикла изготовления ПМ БТ и снижения качества готовой продукции является низкая степень диспергирования и недостаточная стойкость во времени эмульсии смеси пластификаторов.

Согласно существующей технологической схеме эмульсия смеси пластификаторов предварительно обрабатывается в транспортирующем инжекторе, что обеспечивает дисперсность эмульсии на уровне 10÷15 мкм, после чего эмульсия самотёком поступает в реактор. Большое расстояние от инжектора до реактора (порядка 70 м) приводит к тому, что перед подачей в реактор эмульсия смеси пластификаторов практически полностью расслаивается. В результате этого крупные капли смеси пластификаторов неравномерно осаждаются на поверхности волокон нитроцеллюлозы (НЦ) и в течение длительного времени перераспределяются через водную среду.

Ограничения имеющейся технологии, к сожалению, не позволяют приблизить транспортирующий инжектор к реактору. Решение данной проблемы возможно за счёт применения физических методов воздействия (гидродинамического, ультразвукового, нелинейного волнового воздействия или др.) для увеличения дисперсности получаемой эмульсии и ввода в смесь пластификаторов специальных эмульгаторов для повышения стойкости эмульсии.

В представленной работе изложены результаты исследования процесса диспергирования нитроэфиров в воде (М от 1:5 до 1:1 по весу) с помощью ультразвуковой (УЗ) обработки. Исследована

взрывобезопасность процесса и зависимость эффективности процесса от концентрации исходной эмульсии, температуры процесса, качества используемой воды.

В результате проведённых экспериментов установлено, что:

- для приготовления эмульсии с помощью УЗ воздействия необходимо использовать деионизованную воду;

- эмульсия была получена при модуле смеси не более 1:2,5 по весу;

- с точки зрения безопасности максимально допустимое значение начальной температуры эмульсии перед воздействием равно 45°C. Рост температуры наблюдался только в первую минуту обработки и составлял ~ 30°C;

- эмульсия образовывалась при использовании УЗ генератора с паспортной мощностью 630 Вт (площадь излучающей поверхности 4,9 см²) и частотой 22,2 кГц;

- эмульсия НГЦ в воде (М 1:2,5 по весу), приготовленная с помощью УЗ обработки, не детонирует в стальной трубе с внутренним диаметром 25 мм и толщиной стенки 3,5 мм.

Необходимо проведение более глубоких и детальных исследований эффективности получения тонкодисперсной эмульсии НГЦ в воде с помощью ультразвуковой обработки от частоты и мощности (интенсивности) акустического поля, размеров и формы реакционного сосуда, типа и количества эмульгаторов, количеств исходных компонентов и ряда других экспериментальных факторов с целью подбора оптимальных параметров обработки.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Захаров В.В., Ефанов В.А., Первушин В.В.

*Федеральное государственное унитарное предприятие
«Федеральный центр двойных технологий «Союз»,
Московская область, г. Дзержинский, ул. Ак. Жукова д. 42
e-mail: a100pro@yandex.ru*

Ключевые слова: низкочастотный, ультразвуковой, бесконтактный, автоматизированный.

Используемое на фазах дефектоскопии оборудование для проведения контроля цилиндрических изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) не могло быть применено с целью повышения качественных, количественных и других характеристик контроля серийно выпускаемых изделий и не позволяло применить современные информационные технологии для эффективной и оперативной обработки результатов.

Для решения задачи автоматизации дефектоскопии цилиндрических изделий из полимерных композиционных материалов был реализован метод и создано соответствующее оборудование автоматизированного ультразвукового контроля.

Методом контроля является низкочастотный бесконтактный ультразвуковой метод. Контроль осуществляется с использованием специальных ультразвуковых приборов. Метод реализован в определенных технических средствах и методических документах. Именно этот метод составил основу типового технического оснащения фазы дефектоскопии.

С целью реализации вышеизложенных требований при контроле цилиндрических изделий из ПКМ была разработана и в настоящее время введена в эксплуатацию в ФГУП «ФЦДТ «Союз» автоматизированная система неразрушающего контроля АСНК «Корпус».

Сканер системы позволяет контролировать цилиндрические изделия со следующими геометрическими параметрами:

- диаметр контролируемых изделий 200 – 600 мм;
- длина цилиндрической части до 1500 мм.

При автоматизированном контроле цилиндрических изделий из полимерных композиционных материалов используется ультразвуковой теневой метод с бесконтактным вводом и приёмом ультразвуковых колебаний. В качестве дефектоскопической аппаратуры применяется ультразвуковой низкочастотный дефектоскоп нового поколения УСД-60Н. В качестве преобразователей ультразвуковых колебаний используются бесконтактные преобразователи, разработанные в ФГУП «ФЦДТ «Союз».

Используемый дефектоскоп УСД-60Н предназначен для ультразвуковой дефектоскопии изделий из полимерных композиционных и других материалов с большим затуханием ультразвука на предмет выявления расслоений, непроклея, внутренних дефектов структуры, пористости, трещин и прочих дефектов.

Также система оснащена персональным компьютером (ПК) регистрации результатов контроля. В данном ПК установлено специально разработанное программное обеспечение.

Интерфейс программного обеспечения имеет два основных рабочих окна:

- окно параметров изделия и режима контроля;
- окно управления ультразвуковым каналом.

В окне параметров изделия и режима контроля в форме вложенного списка содержатся сведения о системе контроля в целом, описание изделия и его геометрические параметры, а так же описание режимов контроля с результатами.

После запуска, управляющая программа устанавливает постоянное соединение с дефектоскопом, а если в процессе работы происходит сбой соединения, автоматически его возобновляет и восстанавливает параметры работы, информируя об этом пользователя.

Вид окна управления параметрами ультразвукового канала состоит из 6 основных частей: поле отображения амплитуды сигнала в реальном времени и регулятором усиления; поле параметров развертки – здесь находятся элементы регулировки и ввода значений параметров развертки; поле а-Зона – здесь устанавливаются значения положения строба; поле Генератор – регулируются значения работы генератора ультразвуковых колебаний; поле Приемник – здесь устанавливаются значения фильтра и детектора; информаци-

онное поле – предназначено для вывода служебной информации о работе дефектоскопа и информации об ошибках.

После подготовки системы к контролю пользователь запускает автоматический режим.

В режиме автоматизированного контроля все окна программного обеспечения системы АСНК "Корпус" становятся недоступными, а активным становится окно процесса контроля. В этом окне отображается ход выполнения контроля, общая продолжительность и оставшееся до окончания контроля время, а также формируется С-скан результата контроля.

После окончания контроля система переходит в режим просмотра полученных результатов в форме С-скана, где пользователь может определить координаты каждой точки скана и измерить значение зафиксированной амплитуды сигнала.

В дальнейшем оператору остается провести анализ на предмет дефектов и сформировать протокол-заключение на изделие по результатам контроля.

Результаты контроля оформляются в виде картограмм с подсчетом площадей отдельных дефектов, а также суммарной площади всех обнаруженных дефектов.

По сравнению с используемыми ранее методами контроля определились следующие преимущества системы: повышение чувствительности контроля в 2 раза и производительности в 5 раз, повышение объективности и информативности, возможность электронной архивации результатов контроля, исключение влияния человеческого фактора на результат, исключение применения контактной среды.

Автоматизированная система АСНК «Корпус» была разработана с целью контроля определенного типа изделий, но данная система может быть адаптирована к изделиям из различных материалов и габаритных размеров.

СОВРЕМЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИНКА И ФТОРПОЛИМЕРОВ

Земцова Е.А., Фукс С.Л., Хитрин С.В.

ФГБОУ ВО «ВятГУ»,

*610000, Кировская область, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
кафедра технологии защиты биосферы, e-mail: ea_zemtsova@vyatsu.ru*

Ключевые слова: отходы производства фторопластов, композиционное электрохимическое покрытие, цинк, МР СКФ-26, концентрированный раствор.

Фторполимеры (ФП) – особая группа полимеров, использование которых в современном мире, связано с их уникальными эксплуатационными характеристиками [1].

Ежегодно рост производства ФП увеличивается в среднем на 10-15 %. Увеличение производства ФП приводит к образованию все возрастающего количества как твердых, так и жидких отходов, деструкция которых в природных условиях осложнена [2].

Исследование возможности использования отходов производства ФП в процессах получения композиционных материалов является актуальной научно-технической задачей [3,4].

Все больший интерес представляет использование жидких отходов производства ФП, таких как маточные растворы (МР) производства ФП, представляющих из себя водные растворы, в составе которых присутствует до 5 % фторполимерной составляющей, с размером частиц варьирующимся от 10 до 200 нм.

Ранее было показано, что введение МР в электролиты получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) цинк-ФП приводит к увеличению антикоррозионных и прочностных характеристик покрытий. При этом доля ФП в покрытиях не превышала 5-10% [5].

Использование же суспензий ФП для приготовления электролитов увеличивало защитные свойства покрытий, что обосновывалось большим процентным содержанием ФП в композиционном покрытии, достигающем 25% [6].

Таким образом, актуальным представляется использование именно концентрированных МР.

Целью данной работы являлось изучение возможности использования концентрированных МР производства ФП в процессах получения КЭП цинк-ФП.

Объектом исследования данной работы стал концентрированный маточный раствор процесса производства фторкаучука СКФ-26.

Предварительно были изучены физико-химические свойства МР, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Физические свойства МР СКФ-26 (конц.)

Вещество	рН	Кинематическая вязкость, сСт	Сухой остаток, мг/мл	Плотность, кг/м ³	Размер частиц, нм
МР СКФ-26 (конц.)	6,55	6,115	96	1423	154

Для исследования влияния МР СКФ-26 (конц.) на процесс получения КЭП цинк – ФП было проведено математическое планирование экспериментов. Фактором оптимизации процесса нанесения покрытия был выбран выход по току цинка ($ВТ_{Zn}$) и качество покрытия.

В ходе экспериментов и последующих математических расчетов для определения их воспроизводимости, значимости коэффициентов регрессии и адекватности модели были найдены уравнения регрессии для каждого типа добавки в электролит.

На основании полученных уравнений проведено крутое восхождение, которое позволило определить оптимальные составы электролитов и условия для получения качественного КЭП цинк – ФП (таблица 2).

Таблица 2. Оптимальный состав электролита и условия получения КЭП цинк-ФП

Состав	Условия получения
хлорид аммония – 190 г/л; хлорид цинка - 30 г/л; борная кислота - 25 г/л; МР СКФ-26 (конц.) – 1 мл/л	Температура - 18÷35 0С рН 5,0 ÷ 5,5 плотность тока – 3-5 А/дм ²

Значения микротвердости исследованных образцов находятся на уровне цинковых покрытий и составляет 80-100 кгс/мм².

Исследования коррозионной стойкости полученных КЭП цинк-ФП показали увеличение защитных свойств покрытий на 10-15% относительно стандартных цинковых покрытий.

Следует отметить, что доля дисперсной фазы в КЭП цинк-ФП, полученных из электролитов с добавлением МР СКФ-26 (конц.) составляет 20-25 %, что соответствует значениям КЭП цинк-ФП, полученных из электролитов с добавлением суспензий.

Таким образом, использование концентрированных МР производства ФП приводит к улучшению эксплуатационных характеристик КЭП, таких как коррозионная стойкость и микротвердость.

ЛИТЕРАТУРА

1 Шабалин Д.А., Пурецкая Е.Р., Бельтюков В.Л. Фторполимеры. Свойства и применение. Обзор. ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат». Кирово-Чепецк, 2005. 20 с.

2 Фукс С.Л., Земцова Е.А., Балыбердина Ю.В. и др. Оценка экологической опасности отходов производства фторполимеров// Общество, наука, инновации (НПК-2015): всерос. еже-год. НПК: сб.материалов / Вят. гос. ун-т. Киров, 2015. С. 355-358.

3 Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития// Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008. т. LI . № 3. С. 7-12.

4. Филатов, В.Ю., Мурин А.В., Казиевков С.А., Хитрин С.В., Фукс С.Л. Исследование деполимеризации политетрафторэтилена в присутствии водяного пара или переносчика фтора // Журнал прикладной химии, 2011. Т.84. № 1. С.147-150.

5. Хитрин С.В., Фукс С.Л., Рязанцева Е.А. Совместная утилизация отходов синтеза трифторхлорэтилена и производства фторопластов //II Международная заочная НПК «Информационное пространство современной науки». Томск, 2010. С. 159-163.

6. Рязанцева Е.А., Фукс С.Л., Хитрин С.В. Исследование влияния отходов производства фторполимеров на свойства композиционных электрохимических покрытий цинк-фторполимер// Журнал прикладной химии, 2012. Т 85. № 4. С. 599 – 603.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ВАКУУМНОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ ПАРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКС

Калмантаева К.Р., Бавин.Р.Р., Словинская Н.Ю.

*Федеральное государственное унитарное предприятие
«Федеральный центр двойных технологий «Союз»,
140090, Россия, Московская область, г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д.42,
email: fcsouyz@monnet.ru, souyz@fcdt.ru*

Ключевые слова: сорбция, ЭКС, сорбционные характеристики, влаго-содержание, гравиметрический метод.

Работоспособность изделий на основе энергетических конденсированных систем (ЭКС) в процессе эксплуатации в значительной степени определяется стабильностью эксплуатационно-технических характеристик используемых материалов, в том числе их чувствительностью к воздействию влажности окружающей среды и компонентов. Актуальность исследований сорбционных характеристик значительно возросла, в связи с использованием в перспективных ЭКС высокодисперсных гигроскопичных энергетических наполнителей.

Экспериментальные данные, полученные при оценке сорбционных процессов, в совокупности с результатами исследований влияния увлажнения на комплекс свойств материалов позволяют устанавливать ограничения по температурно-влажностным условиям при изготовлении изделий и достоверно прогнозировать стабильность характеристик в течение продолжительной эксплуатации ЭКС.

Как правило, исследование сорбционных характеристик ЭКС проводится статическим весовым (эксикаторным) методом, основанным на определении изменения массы образца исследуемого материала в заданных условиях относительной влажности среды (от 0 до 95%) периодическим взвешиванием. Несмотря на сравнительную простоту аппаратуры и обслуживания этот метод имеет ряд существенных недостатков: значительная продолжительность испытаний, большое количество образцов исследуемого материала и высокая экспериментальная погрешность.

В настоящее время в «ФЦДТ «Союз» для исследований сорбционных характеристик ЭКС внедряется гравиметрический метод

вакуумной динамической сорбции паров. Технически данный метод реализован в системе DVS Vacuum производства Surface Measurement Systems. Откачка воздуха из камеры с образцом при помощи системы вакуумных насосов совместно с контролем входящего и выходящего потока адсорбируемого вещества позволяют достичь условий динамического вакуума.

С помощью системы DVS Vacuum проведены исследования сорбционных характеристик образцов ЭКС на основе полиэфируретановых и полибутадиеновых каучуков, а также конструкционных материалов (КМ) на основе эпоксидных смол. Оптимизированы параметры проведения испытаний: давление, скорость потока пара, масса образца и др. Получены изотермы сорбции-десорбции исследуемых образцов в диапазоне относительной влажности среды от 0 до 90 % при различных температурах, рассчитаны теплоты сорбции паров воды.

Результатами исследований показана удовлетворительная сходимость значений равновесных влажностей ЭКС и КМ, полученных весовым эксикаторным и гравиметрическим методом динамической сорбции. При использовании внедряемого метода возросла точность определения влагосодержания, в то же время, продолжительность эксперимента, необходимое количество и масса образцов исследуемых материалов сократились в несколько раз.

В дальнейших работах планируется исследование сорбционных характеристик перспективных ЭКС, измерение давления паров твердых наполнителей и энергии сублимации с помощью ячейки Кнудсена, проведение оценки диффузионных характеристик летучих компонентов.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ ПОРОШКА КОРУНДА С НАНОСТРУКТУРНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

**Крутько Н.П.¹, Ульянова Т.М.¹, Овсенко Л.В.¹,
Шевченко А.А.², Кашаев Е.А.²**

*¹Институт общей и неорганической химии
Национальной Академии Наук Беларуси,
2200723, Минск, ул. Сурганова, 9/1, e-mail: ulya@igic.bas-net.by*

*²Институт порошковой металлургии Национальной Академии Наук
Беларуси, 2000, Минск, ул. Платонова, 41, e-mail: alexshev56@mail.ru*

Ключевые слова: оксидная керамика, наноструктурные модификаторы, оксид алюминия, диоксид циркония.

Комплекс свойств композиционной керамики определяется структурными характеристиками, морфологией и гомогенным распределением зерен введенных фаз, наличием и характером распределения дефектов кристаллической решетки основного и модифицирующего компонента. В основе принципов создания керамики с высокими механическими характеристиками лежит получение мелкозернистой структуры, упрочнение связи на границах зерен, образование вязких или метастабильных фаз, обеспечивающих пластичность материала, и наличие нитевидных волокнистых или протяженных армирующих кристаллов [1-2].

В связи с вышесказанным были изучены процессы подготовки и консолидации смесей промышленного порошка корунда с наноструктурными активными наполнителями: оксида алюминия с 0,5 мол. % оксида магния в первом случае и частично стабилизированного диоксида циркония, содержащего 5 мас. % оксида иттрия (ЧСЦ) – во втором. Целью работы было установление возможности модифицирования микроструктуры керамики и повышения ее эксплуатационных характеристик путем совместного механохимического активирования, формования и спекания смесей промышленного порошка корунда с введенными наноструктурными волокнистыми порошками тугоплавких оксидов.

Волокнистые наноструктурные порошки Al_2O_3 -MgO, синтезированные по методике [3] в различных термических условиях, от-

личались кристаллической структурой: θ - и α - Al_2O_3 . Они представляли собой иглообразные частицы длиной 0,5-1,0 мкм, состоящие из нанозерен оксидов размером 10-15 нм у θ -фазы оксида алюминия и 45,0-50,0 нм у α - Al_2O_3 . Нанокристаллиты волокнистых порошков ЧСЦ имели размер 10-13 нм у тетрагональной фазы и 20,0-35,0 нм – у моноклинной. Соотношение фаз в порошке ЧСЦ составляло 80 мас. % тетрагональной и 20 мас. % моноклинной. Пористость волокнистых оксидных порошков в зависимости от температуры синтеза изменялась от 85 до 55%, а удельная поверхность от 200 до 40 м²/г, размер нанопор составлял 5-10 нм.

Для получения образцов смеси промышленного порошка корунда М1 и активных наноструктурных добавок в отношении от 95:5 до 80:20 мас. % размалывались в планетарной мельнице «Санд» с корундовыми шарами. В процессе их помола происходило не только равномерное распределение наночастиц между порами и промежутками агломератов микрочастиц α -корунда, но и активирование поверхности частиц порошка М1. При формовании получались компактные заготовки, а после спекания при температурах 1600 - 1700⁰С – плотный керамический материал. У полученных керамических образцов изучали кристаллическую и микроструктуру, а также определяли плотность, пористость, влагопоглощение, микротвердость и коэффициент вязкого разрушения.

Наноструктурные порошки, обладая высокой адсорбционной способностью, вызывали изменения микроструктуры корундовой керамики при спекании. Электронно-микроскопические и рентгеновские исследования показали, что на дифрактограммах образцов с активными модификаторами наблюдалась инверсия интенсивностей рефлексов кристаллической решетки корунда, что могло быть обусловлено текстурированием материала или изменением параметров кристаллической решетки Al_2O_3 . Микроструктура керамики из промышленного порошка с добавкой модификатора α - Al_2O_3 характеризовалась образованием однонаправленных «колоний» правильных пластинок оксида алюминия (рис. 1). В результате происходило как упрочнение материала, так и повышение его пластичности, сопротивление деформации возрастало от 7% у керамики из корундового промышленного порошка до 19% - у композита.

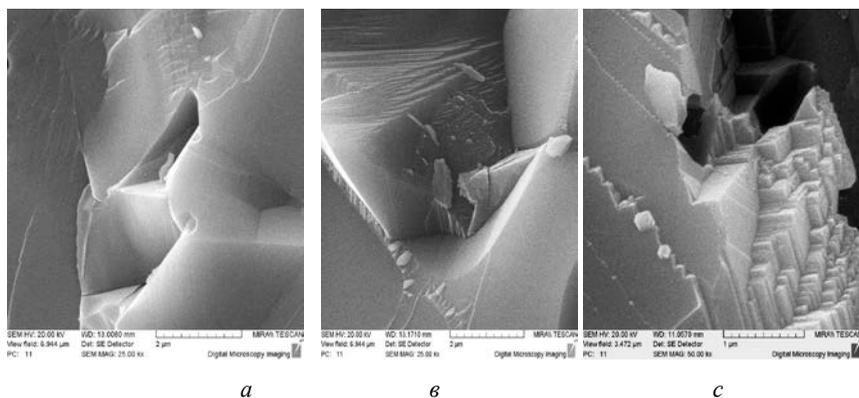


Рис. 1 Микроструктура спеченной керамики из промышленного порошка корунда М1 –А, и с добавкой θ - Al_2O_3 - В, α - Al_2O_3 - С

Введенные модификаторы ЧСЦ изменяли микроструктуру композитов, повышая не только их прочностные характеристики, но и пластичность материала. Наночастицы ЧСЦ не только механически заполняли поровое пространство, но создавали на поверхности крупных частиц корунда промежуточную прослойку, которая при давлении на образец способствовала скольжению частиц друг относительно друга, тем самым повышая коэффициент вязкого разрушения K_{Ic} в 1,35 - 1,60 раза. Добавка модификатора ЧСЦ в порошок промышленного корунда выполняла двойную функцию: с одной стороны, игольчатые частички диоксида циркония служили барьером при образовании и развитии трещин в материале, с другой - нанозерна ZrO_2 адсорбировались на поверхности микронных частичек корунда, увеличивая число контактов между микрочастицами. В результате повышалась пластичность, прочность и термостойкость керамического материала.

Таким образом, высокоактивные наноструктурные наполнители модифицировали микроструктуру композиционной керамики и повышали ее эксплуатационные характеристики. Полученные зависимости позволяют формировать структуру композита, придавать ему нужные свойства и прогнозировать технологию изготовления высокопрочной керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Швейкин Г.П.*, Керамика: Прогнозы развития на 2000-2005гг, Огнеупоры и техническая керамика, №7, 2000, С.5-9.
2. *Лукин Е.С., Макаров Н.А., Додонова И.В.* Новые керамические материалы на основе оксида алюминия // Огнеупоры и техническая керамика.–2001 –№7. – С. 2–10.
3. *Ulyanova, T.M.; Krut'ko, N.P.; Vityaz, P.A.; Titova, L.V.* Investigation of Nanostructured Oxides: Synthesis, Structure and Properties // Journal of Nanoscience and Nanotechnology, V. 11, No 3, 2011, pp. 2107-2112.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ И ВОЕННОЙ ТЕХНИКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МА SPS

Ляхов Н.З.¹, Григорьева Т.Ф.¹, Дьячкова Л.Н.², Восмериков С.В.¹

1 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630128, Россия,
e-mail: lyakhov@solid.nsc.ru

2 Институт порошковой металлургии НАНБ,
ул. Платонова, 41, г. Минск, 220005, Беларусь
e-mail: dyachkova@tut.by

Ключевые слова: вольфрам, никель, механическая активация, композиты, порошковая металлургия, электроимпульсное спекание, вольфрамовые сплавы.

Тяжелые сплавы на основе вольфрама нашли применение в качестве радиационной защиты от излучения, это связано с их высокой рентгенографической плотностью (на 60% больше соответствующей плотности свинца), высоким коэффициентом поглощения рентгеновского и гамма-излучения, высокой прочностью, хорошей коррозионной стойкостью. Они находят широкое применение в атомной промышленности (для хранения радиоактивных материалов), как высокотемпературные и коррозионностойкие – для изделий, работающих при очень высоких температурах, для изготовления компонентов боеприпасов.

Наиболее перспективными методами получения вольфрамовых сплавов являются порошковая металлургия и электроимпульсное спекание механокомпозитов (МА SPS). Для снижения температуры спекания композитов на основе вольфрама применяют незначительные добавки различных металлов с более низкой температурой плавления.

Механокомпозиты являются хорошими прекурсорами для последующего спекания. Показано, что механохимически получаемые композиты в системах W–10% Me могут обеспечить однородность распределения легирующего элемента в спеченном сплаве. Исследовано влияние режимов механической активации (МА) на морфологические и структурные характеристики механокомпозитов и спеченных сплавов. Показано, что методами классической порош-

ковой металлургии наибольшая плотность спеченного материала с содержанием легирующего элемента до 10% достигается во взаимодействующей системе W–10% Ni [1, 2].

Согласно равновесной диаграмме состояния системы W–Ni, вольфрам может химически взаимодействовать с Ni [3]. В ходе МА дифракционные отражения никеля практически полностью исчезают, отражения вольфрама сохраняют интенсивность и положение, что свидетельствует о неизменности параметра его кристаллической решетки. Размеры кристаллитов W \approx 15 нм, и Ni \approx 4 нм. Можно предположить, что на этапе МА формируется композитная структура. Микрорентгеноспектральный анализ частиц композита выявил непрерывное и дискретное расположение Ni-фазы в вольфрамовой матрице.

Микроструктурный анализ показал, что спеченные традиционным методом порошковой металлургии при температурах 1250°C и 1350°C композиты W/Ni имеют очень мелкодисперсную структуру. С повышением температуры спекания происходит коагуляция включений никеля, расположенных по границам зерен вольфрама, и рост зерен; увеличить плотность материалов не удается.

Уменьшение содержания металлических добавок до 5% ухудшает прессуемость композитов и в результате ограничивает концентрацию механохимического введения Ni. Для взаимодействующей системы W–10% Ni метод традиционной порошковой металлургии позволяет достичь плотности образцов 14.6 г/см³ при 1250°C и 14.7 г/см³ при 1350°C.

Сплавы вольфрама с взаимодействующими металлами, с плотностью 14-15 г/см³, могут использоваться в качестве защиты от γ - и рентгеновского излучения, для замены экологически опасных свинцовых материалов при изготовлении контейнеров хранения радиоактивных отходов.

Для современной военной техники необходимо создание новых материалов с существенно более высокой плотностью (\sim 18 г/см³). Поэтому была исследована возможность применения разработанных нами механокомпозитов W/Me в качестве прекурсоров для последующего электроимпульсного плазменного спекания (SPS – spark plasma sintering).

Исследования продуктов SPS из механокомпозитов W/Ni показали, что уже при температуре 1200°C достигается высокая плотность и низкая пористость получаемых материалов. Плотность сплавов W-10% Ni и W-5% Ni составляет 17.05 и 18.01 г/см³ соответственно, твердость по Бринеллю для сплава W-5% Ni – ~ 380НВ. Для состава W-3% Ni достигается плотность 18.5 г/см³, дальнейшее снижение содержания никеля в сплаве приводит к ухудшению его свойств. Материалы на основе таких сплавов находят применение для сердечников бронебойных подкалиберных снарядов.

Электроимпульсное спекание обеспечивает существенно более высокую плотность и твердость сплавов вольфрама по сравнению с образцами, полученными традиционными методами, при более низких температурах спекания. Кроме того, методом SPS удается получить спеченные образцы с меньшим содержанием легирующих компонентов (до 3%) и более высокой плотностью.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием ФГБУН ИХТТМ СО РАН, Тема №.45.2.7 (№ 0301-2014-0006).

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьева Т.Ф., Дьячкова Л.Н., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Получение композиционных материалов на основе вольфрама из механоактивированных порошков // *Металлы*. 2010. № 4. С. 52-58.
2. Григорьева Т.Ф., Дьячкова Л.Н., Баринова А.П., Восмериков С.В., Ковалева С.А., Ляхов Н.З. Механокомпозиты на основе вольфрама с взаимодействующими металлами // *ФММ*. 2013. Т. 114, № 1, С. 27-32.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем, в 3 т. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3, кн. 1. С. 664-666.

ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ТИОЦИАНАТНЫМ АНИОНОМ НА ОТВЕРЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВОГО КРЕПЯЩЕГО СОСТАВА

Сидоров О.И.*, **Выгодский Я.С.****, **Лозинская Е.И.****,
Милёхин Ю.М.*, **Матвеев А.А.***, **Поисова Т.П.***,
Беляков Д.А.*, **Кукина О.С.***

*ФГУП «ФЦДТ «Союз», 140090, Московская обл.,
г.Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 42, e-mail: fcdt@tonnet.ru

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, e-mail: yasvyg@ineos.ac.ru

Ключевые слова: эпоксидно-каучуковый состав, ионные жидкости.

Проведены исследования влияния ионных жидкостей (ИЖ) с тиоцианатным анионом на закономерности отверждения и свойства эпоксидно-каучукового крепящего состава с ангидридной системой отверждения [1-3]. Химическое строение ионных жидкостей представлено в табл.1.

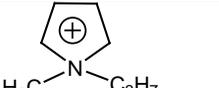
Описание зависимости вязкости эпоксидно-каучукового крепящего состава от температуры и времени осуществляется с помощью следующего выражения[4]:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp(E_{\eta}/RT) \exp[k_{\infty} \exp(-E_k/RT) \tau]$$

где η_{∞} , k_{∞} – константы; E_{η} , E_k – эффективные энергии активации процессов вязкого течения и отверждения крепящего состава; R – универсальная газовая постоянная.

Исследована кинетика изменения вязкости эпоксидно-каучукового крепящего состава при различных температурах.

Таблица 1. Химическое строение ионных жидкостей

№ п/п	Название	Катион	Анион
1	1-этил-3-метилимидазолий тиоцианат		SCN^{-}
2	1-этил-1-метилпирролидиний тиоцианат		SCN^{-}

Рассчитанные на основе экспериментальных данных константы вязкого течения и отверждения эпоксидно-каучукового крепящего состава без ИЖ и содержащего 0,0026 моль ИЖ на 100г состава приведены в табл. 2.

Таблица 2. Константы процессов вязкого течения и отверждения эпоксидно-каучукового крепящего составов

№ п/п	ИЖ	η_{∞} , Па·с	E_p , кДж/моль	K_{∞} , мин ⁻¹	E_k , кДж/моль
1	Без ИЖ	$9,98 \times 10^{-10}$	53,0	$1,60 \times 10^4$	48,5
2	ИЖ №1	$1,09 \times 10^{-10}$	59,7	$4,66 \times 10^4$	44,4
3	ИЖ №2	$9,35 \times 10^{-11}$	60,1	$3,62 \times 10^5$	49,6

Результаты исследований свидетельствуют об эффективности применения ИЖ для ускорения отверждения эпоксидно-каучукового крепящего состава.

Следует отметить, что химическое строение катиона ИЖ не оказывает существенного влияния на каталитическую активность ИЖ. Эпоксидно-каучуковый крепящий состав, содержащий в качестве катализатора отверждения ИЖ, ограниченно набухает в трансформаторном масле, имеет температуру стеклования ~ -17 °С и обеспечивает прочное скрепление высоконаполненной полимерной композиции с жесткой многослойной подложкой.

Таким образом, проведенные исследования показывают эффективность применения ИЖ с тиоцианатным анионом для ускорения отверждения эпоксидно-каучукового крепящего состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров О.И., Милёхин Ю.М. Пластические массы, 2005, №7, с. 34-37.
2. Сидоров О.И., Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Поисова Т.П., Кукина О.С. Энциклопедия инженера-химика, 2014, №3, с. 43-46.
3. Сидоров О.И., Выгодский Я.С., Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Лозинская Е.И., Кукина О.С., Беляков Д.А., Плеваков Д.В. Клеи. Герметики. Технологии, 2015, №2, с. 12-18.
4. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., Химия, 1985, 240 с.

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ЭДТ-10 ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ

Сидоров О.И.*, Выгодский Я.С., Лозинская Е.И.**,
Ферапонтов Ф.В.*, Соколов В.В.***

**ФГУП «ФЦДТ «Союз»,
Московская область, г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 42,
e-mail: fcdt@monnet.ru*

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28, e-mail: yasvyg@ineos.ac.ru*

Ключевые слова: эпоксидное связующее, отверждение, ионная жидкость.

Эпоксидное связующее ЭДТ-10, представляющее собой смесь эпоксидных олигомеров ЭД-20 и ДЭГ-1 отверждаемых триэтанол-аминтиацианатом, применяется для создания изделий методом «мокрой» намотки с использованием армирующих волокон. Для ускорения отверждения связующего ЭДТ-10 может использоваться 2,4,6-трисдиметиламинометил фенол, который является токсичным соединением. [1]

Перспективным направлением полимерной химии является использование ионных жидкостей (ИЖ), представляющих собой соли органических кислот, жидких при комнатной температуре, состоящих из объёмного органического катиона и неорганического аниона. ИЖ обладают хорошей растворимостью в органических соединениях и каталитической активностью, в том числе для эпоксидсодержащих композиций, а также являются негорючими и нетоксичными соединениями.[2] В связи с этим проведены исследования по модификации связующего ЭДТ-10 ионной жидкостью с целью ускорения его отверждения.

Использована ИЖ, в которой имидазолиевый катион сочетается с дицианамидным анионом—1-этил-3-метилимидазолий дицианамид.

Влияние ИЖ на отверждение связующего ЭДТ-10 оценивали по изменению вязкости связующего во времени, а также по зависимости времени гелеобразования связующего от температуры.

Зависимость вязкости (η) от времени (τ) и времени гелеобразования (τ^*) от температуры (T) связующего ЭДТ-10 описывались следующими экспоненциальными выражениями [3]:

$$\eta = \eta_0 \exp(K \cdot \tau) \quad (1)$$

$$\tau^* = \tau_\infty \exp(E_T / RT) \quad (2)$$

где η_0 – константа, τ_∞ – константа, K – реокинетическая константа, E_T – эффективная энергии активации гелеобразования, R – универсальная газовая постоянная.

Результаты исследований влияния ИЖ на отверждение связующего ЭДТ-10 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы процессов отверждения и гелеобразования связующего ЭДТ-10

Связующее	Константы отверждения (при 70°C)		Константы гелеобразования (в диапазоне 110-140°C)	
	η_0 , Па·с	K , мин ⁻¹	τ_∞ , мин	E_T , кДж/моль
ЭДТ-10	0,111	$6,297 \times 10^{-3}$	$4,031 \times 10^{-3}$	33,3
ЭДТ-10+ 0,5%ИЖ	0,111	$7,523 \times 10^{-3}$	$2,903 \times 10^{-3}$	33,9
ЭДТ-10+ 1%ИЖ	0,108	$7,779 \times 10^{-3}$	$4,288 \times 10^{-3}$	40,0

Данные, приведенные в табл.1, свидетельствуют о том, что ИЖ способствует ускорению отверждения связующего ЭДТ-10.

С использованием арамидного волокна Русар-С, на основе сополимера парафенилентерефталамида и 5(6)-амино-(2-п-аминофенил) бензимидазола, и связующего ЭДТ-10, модифицированного ИЖ изготовлены образцы микроорганопластика табл.2.

Таблица 2. Прочностные характеристики микроорганопластика отвержденного при 150 °С

Характеристика	Связующее		
	ЭДТ-10		ЭДТ-10+ 1% ИЖ
	Время отверждения, час		
	2	3	2
Прочность микроорганопластика, σ , кгс/см ²	586	628	633
Коэффициент вариации прочности микроорганопластика, ν , %	7,23	4,90	5,06

Данные, приведенные в табл.2, показывают, что модификация эпоксидного связующего ЭДТ-10 ИЖ позволяет сократить время необходимое для отверждения микроорганопластика на 30% с обеспечением высоких прочностных характеристик микроорганопластика.

Таким образом, модификация эпоксидного связующего ЭДТ-10 ИЖ позволяет уменьшить время отверждения связующего и микроорганопластика на его основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров О.И., Милёхин Ю.М. Пластические массы, 2009, № 10, с. 2-8.
2. Сидоров О.И., Выгодский Я.С., Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Лозинская Е.И., Журба А.А., Поисова Т.П. Энциклопедия инженера-химика, 2013, № 5, с. 39-45.
3. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., Химия, 1985, 240 с.

ЛИТИИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНА – ПУТЬ К СИНТЕЗУ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Соколов Ф.П., Мудрый Ф.В., Куликова О.А., Вершинина Ю.С.

ООО «Волгоградпромпроект», 400057, г. Волгоград, ул. Промысловая, 47, e-mail: volga-himprom@bk.ru

Ключевые слова: моно-, ди-, и полилитийферроцены, получение кремнийпроизводных ферроцена.

Ферроцен (дициклопентадиенилжелеза) обладает высокой термической и химической стойкостью. «Ароматичность» ферроцена проявляется в способности к реакциям замещения, в частности, реакциям металлизации.

Наибольшее распространение получили литиевые соединения, на базе которых синтезировано большое число замещенных производных ферроцена. Проведен анализ опубликованных данных по получению моно-, ди-, и полилитийферроценов. Как правило, синтез данных производных ферроцена возможен по трем направлениям: литиирование, реакции обмена «металл-галоген» и трансметаллирование галогенмеркурийферроцена.

Для решения технологической задачи получения моно- и ди-1,1'-силилпроизводных ферроцена с высоким выходом изучено литиирование ферроцена *n*-бутиллитием и *трет*-бутиллитием при различных соотношениях исходных реагентов.

Показано, что при металлизации ферроцена *n*-бутиллитием в присутствии третичного амина преобладает реакция образования гетероаннулярного дилитийферроцена, а при использовании *трет*-бутиллития образуется, главным образом, монолитийферроцен.

Установленные закономерности позволили разработать технологический процесс получения моно- и дилитийферроцена и соответствующих кремнийпроизводных ферроцена.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Шиманский В.А., Парфенов Н.Н., Попова М.И., Полюткина Т.С.

ФГУП «ФЦДТ «Союз», 140090, г. Дзержинский Московской обл., ул. Академика Жукова, д. 42, E-mail: fcdt@monnet.ru

Ключевые слова: Объемные изменения, полимерные композиции, объемный dilatометр.

При разработке технологии производства изделий на основе высоконаполненных полимерных композиций, проводится комплекс научно-исследовательских работ по определению их объемных изменений в процессе отверждения. К объемным изменениям относятся усадка (уменьшение объема), присадка (увеличение объема), параметры сжимаемости под действием давления, коэффициент объемного и линейного температурного расширения. Получаемые данные учитываются при расчёте объема и конфигурации формирующей оснастки на стадии проектирования оборудования.

Отверждение полимерных композиций можно определить как процесс перехода из вязкотекучего состояния в вязкоупругий материал с необходимыми для эксплуатации изделий физико-механическими свойствами. Это изменение связано со структурированием, обусловленным химическими реакциями между полимерными молекулами каучуков и компонентами отверждающей системы, а также с образованием физико-механической структуры.

Для определения объемных изменений, происходящих в процессе отверждения высоконаполненных полимерных композиций, в 80-е годы XX века был создан объемный пьезометр ртутного типа, что представляло опасность для окружающей среды и обслуживающего прибор персонала.

Вновь разработанный Dilатометр Д-301 является комплексным программно-техническим прибором, в рабочей камере которого не используется ртуть. Прибор предназначен для измерения объемных изменений различных материалов, в том числе высоконаполненных полимерных композиций, при воздействии различных факторов: давления (определение параметров уравнения сжимаемости), температуры (измерение значения объемного коэффициента темпера-

турного расширения), времени отверждения при заданных условиях (определение величины полимеризационной усадки или присадки исследуемого материала).

Основные технические характеристики дилатометра Д-301: объем исследуемого образца 10см^3 ; диапазон термостатирования исследуемого образца от 20 до 90°C ; диапазон создаваемых давлений на образец от $1,5$ до 50 кгс/см^2 ; диапазон измерений от 0 до $3,5\%$ от объема исследуемого образца; основная приведенная погрешность измерения не более $0,25\%$ от верхнего предела диапазона измерений.

К достоинствам прибора можно отнести его экологическую безопасность, наличие программного управления, позволяющего вести длительные исследования без присутствия обслуживающего персонала, а также автоматизированное отключение прибора в случае выхода за допустимые уровни параметров эксперимента (температуры, давления).

Основным функциональным блоком дилатометра является измерительный блок, состоящий из следующих основных частей: блока формирования и нагрузки образца; блока термостатирования; блока преобразования перемещений. Для создания давления на исследуемом образце полимерной композиции сконструирован узел подачи давления.

В сообщении также приведены данные по усовершенствованию конструкции рабочей камеры дилатометра, разработке устройства для вакуумного заполнения рабочей камеры дилатометра Д-301.

Характеристики прибора позволяют охватить широкий спектр исследований различных материалов, в том числе высоконаполненных полимерных композиций, применительно к технологическим режимам их переработки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ

Шульженко А.С., Ревва И.Б.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30 три@три.ру*

Ключевые слова: оксинитридная керамика, AlON, бронекерамика.

Появление прозрачных керамических материалов обусловлено потребностями новых областей техники, а также связано с созданием специальных приборов, работающих в условиях ночного видения, агрессивных сред, высоких температур, повышенных давлений и т.д. Использование стекла для этих целей ограничивало возможности приборов.

Алюминий оксинитрид (AlON) – твердый раствор в псевдобинарной системе $Al_2O_3 - AlN$. Его кристаллографическая структура – кубическая шпинель, поэтому его оптические свойства являются изотропными. Уникальное сочетание таких свойств, как термическая и химическая стабильность, механическая прочность и прозрачность, делает AlON применимым для инфракрасных окон и прозрачной брони [1]. Задача создания в России прозрачной керамической брони является чрезвычайно актуальной, так как её применение позволит значительно повысить защищённость бойцов и уменьшить вес той техники, где применяется остекление. Таким образом, AlON привлек растущий интерес со стороны, как оборонных, так и гражданских отраслей промышленности.

Производство прозрачного AlON чрезвычайно сложная задача, поскольку кроме обычной керамической обработки, остаточная пористость должна быть сведена к минимуму. Это может быть достигнуто путем введения добавок для спекания, которые способствуют уплотнению, образуя жидкую фазу [2].

С целью исследования влияния добавок на выход оксинитрида алюминия в работе использовали метод простой реакции. В качестве спекающих добавок были выбраны оксиды магния и иттрия.

Для равномерного распределения добавок и смешения исходных порошков сырьевые смеси готовили следующим образом. Навески порошков смешивали в планетарной мельнице по мокрому способу. В качестве инертной среды смешения использовали изо-

пропиловый спирт. Полученные суспензии высушивали до постоянной массы.

Для обеспечения более полного контакта между частицами формовали образцы в виде дисков диаметром 30 мм и высотой 3 - 4 мм. Оптимальное удельное давление прессования выбирали по результатам ранее проведенных исследований.

Спекание проводили в токе азота при температурах более 1700 °С. В результате проведенных исследований установлена принципиальная возможность получения оксинитрида алюминия заданного состава с использованием в качестве основного сырья порошков оксида и нитрида алюминия и спекающих добавок (MgO и Y₂O₃).

Установлено что введение добавок приводит к интенсификации процессов спекания, сопровождающиеся увеличением линейной усадки в 1,4-2,8 раза и снижением открытой пористости обожженных образцов в 3,2-11,0 раза. Наиболее эффективное воздействие оказывает добавка оксида магния, при этом открытая пористость снижается в 6,5 раз по сравнению с составом без добавок. Увеличение температуры обжига приводит к уменьшению линейной усадки и снижению открытой пористости на 0,2 %. Увеличение количества используемой добавки приводит к значительному увеличению линейной усадки в 1,5 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. James W. McCauley, Parimal Patela, Mingwei Chen. ALON: A brief history of its emergence and evolution // Journal of the European Ceramic Society 2009, №29 p. 223–236.
2. Yechezkel Ashuach. The Influence of Sintering Additives on the Microstructure and Properties of ALON // Israel Institute of Technology, 2003

Секция 7

*Процессы и аппараты
химических производств.
Методы кибернетики
в химической технологии*

Руководители:
академик *Н.З. Ляхов*,
член-корр. РАН *В.П. Мешалкин*

ЛОГИКО-ИНФОРМАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ОПЕРАЦИИ КОМПЬЮТЕРНОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТА

Артемов А.И., Быков Р.С., Галиева Д.Д.

*РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9
e-mail: wtykapb@gmail.com*

Ключевые слова: фрактально-вейвлетный анализ, нанокompозиты, IDEF0-проектирование.

Объектом изучения работы является научно-исследовательская операция компьютерного анализа микрофотоизображения (МФИ) структуры нанокompозитов (ННК), или композитных наноматериалов (ННМ). Фрактально-вейвлетный алгоритм (ФВА) предоставляет возможность исследования текстуры ННК [1].

Для разработки инновационных композиционных материалов применяются такие способы, как золь-гель технологии, методы CVI, CVD (химической инфильтрацией, осаждением паровой и/или газовой фазы) [2].

На основе ФВА построен комплекс программ (КП) "FRA_VA_T". С его помощью решены следующие задачи: компьютерный анализ МФИ текстуры ННК; расчет морфологических параметров строение поверхности ННК; расчет процентного соотношения открытых пор в структуре ННК; расчет фрактальной размерности ННК [3-5].

Выполнение данных задач позволяет определять влияние независимых параметров на свойства ННК («структура-свойство»), к примеру, влияние температуры на характеристики текстуры МФИ образующегося ННК: размеры, количество, площадь объектов и т.д. Данный КП позволяет осуществлять подробный яркостно-статистический, структурноморфологический, фрактальный и текстурно-кластерный анализ МФИ ННК [4].

Предложен способ логико-информационного моделирования по методологии IDEF, используемой для решения задач моделирования сложных систем. IDEF (Icam DEFINition) относится к семейству ICAM (Integrated Computer-Aided Manufacturing) и является наиболее эффективной в плане передачи информации между сотрудниками.

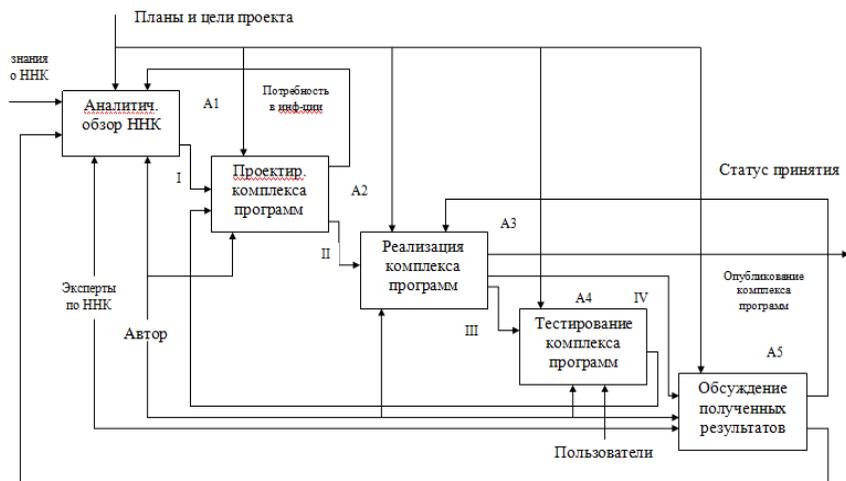


Рис. 1. Логико-информационная модель компьютерного анализа нанокompозита с использованием IDEF0

Различаются 14 стандартов IDEF моделирования: IDEF0, IDEF1 и т.д. IDEF0 – Function Modeling – логико-информационное моделирование. Модель составляется с помощью связанных друг с другом функциональных блоков. Данная методология является следующим этапом развития графического языка представления функциональных систем и бизнес-процессов SADT (Structured Analysis and Design Technique) [6].

Разработана логико-информационная модель, состоящая из 5 блоков и представляющая основные операции компьютерного анализа структуры нанокompозита: аналитический обзор ННК, проектирование, реализация, тестирование, установка и эксплуатация программного комплекса. Переход I от A1 к A2 подразумевает собой факты системы, позволяющие начать проектирование комплекса программ. Переход II от A2 к A3 подразумевает собой алгоритмы, модели, необходимые для работы комплекса программ. Переход III от A3 к A4 представляется в виде конечного продукта для рецензирования и тестирования пользователями. Переход IV обозначает введение в эксплуатацию систему и получение результатов, для дальнейшего анализа и корректировки при проектировании комплекса программ.

Авторы выражают глубокую благодарность за научно-методические консультации и поддержку в проведении научных исследований своему научному руководителю – члену-корреспонденту РАН, профессору, д.т.н., Мешалкину Валерию Павловичу, директору Международного Института Логистики и Технологической Инноватики РХТУ имени Д.И. Менделеева, заведующему кафедры ЛогЭКИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Декомпозиционный вейвлет-морфометрический алгоритм анализа микрофотоизображений текстуры твердодофазных наноматериалов // Докл. АН. – 2010. – Т. 434. – №. 5.
2. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. // Российский химический журнал – 2010. – Т. LIV. № 1. – С. 20-24.
3. Мешалкин В.П., Галаев А.Б., Бутусов О.Б. Комплекс Проблемно-Ориентированных Программ Анализа Микрофотоизображений Текстуры Нанокompозитов «Fga Va T» // Программные продукты и системы. – 2014. – №. 2 (106).
4. Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Компьютерные инструментальные средства молекулярной инженерии и вейвлетно-морфометрический анализ текстуры наноматериалов // Теоретические основы химической технологии. – 2011. – Т. 45. – №. 1. – С. 3-14.
5. Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Компьютерный Метод Анализа Текстуры Нанокompозитов На Основе Расчета Изолиний Фрактальных Размерностей // Теоретические основы химической технологии. – 2010. – Т. 44. – №. 6.
6. Дэвид, А. "Марка SADT™. Методология структурного анализа и проектирования/Дэвид А. Марка, Клемент Л. МакГоуэн." М.: МетаТехнология (1993).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИРОВАННЫХ ПАРАФИНОВ ВЫБОР РЕАКТОРА ОКИСЛЕНИЯ

Бурцев А.А., Фролова А.С., Коннова А.А., Зотов Ю.Л., Волчков В.М.

*Волгоградский Государственный Технический Университет,
Россия, 400131, г. Волгоград, пр. им. Ленина 28*

Ключевые слова: промышленные хлорпарафины, жидкофазное окисление, моделирование, реактор.

Хлорпарафины производятся в России и за рубежом, для организации эффективного хлорпотребления при производстве каустика. Широкий ассортимент марок промышленных хлорпарафинов позволяет расширить области их применения. Хлорпарафины используются в промышленности органического синтеза как полупродукты, например для процессов алкилирования, применяются в рецептурах лакокрасочных композиций, компонентов тоннеров для копировальной техники. Значительные количества хлорпарафинов используют в кожевенной промышленности, а также применяются в качестве вторичных пластификаторов для полимеров, в частности для поливинилхлорида (ПВХ) [1]. Так как хлорпарафины являются вторичными пластификаторами, они используются совместно с диоктилфталатом, составляя 20-30 % пластифицирующей композиции [2].

Целью наших исследований является модификация хлорпарафинов для улучшения их пластифицирующих свойств и достижения лучшей совместимости с полимерами. Это приведет к увеличению содержания хлорпарафинов в пластифицирующей композиции и сократит использование фталатных пластификаторов или даже полностью заменит их в некоторых рецептурах изделий из ПВХ, что уменьшит токсичность пластифицирующих смесей и готовых изделий, значительно снизит их стоимость.

Разработанный нами способ модификации хлорпарафинов заключается во введении карбоксильной группы путем окисления воздухом [3]. Целевым продуктом окисления являются кислоты, поскольку на их основе можно получить сложные эфиры, являющиеся первичными пластификаторами, что позволит повысить пластифицирующую способность хлорпарафина.

Замечено, что хлорпарафины не поддаются термическому окислению и для получения кислот процесс окисления воздухом проводили в жидкой фазе в присутствии катализаторов [3].

Установлено, что для процесса окисления хлорпарафинов управляющими параметрами могут быть концентрация катализатора и степень хлорирования углеводорода.

Математическая зависимость результирующего кислотного числа (КЧ) от исходных параметров: степени хлорирования сырья (n_{Cl}) и концентрации катализатора (C_{kt}):

$$КЧ = f(n_{Cl}, C_{kt})$$

По экспериментальным кривым $КЧ = f(\tau)$ была рассчитана средняя скорость накопления кислотного числа (r_{cp}), которую можно трактовать как среднюю скорость. Найденная зависимость кислотного числа от исходных параметров может быть представлена в виде:

$$КЧ = K_1 + K_2 (a + b * n_{Cl} + c * C_{kt}) C_{kt},$$

которая и является управляющей и позволяет рассчитать кислотное число, задавая исходные концентрацию катализатора и степень хлорирования парафина. Поскольку кислотное число зависит от концентрации катализатора и скорости накопления кислотного числа во времени (которая в свою очередь также зависит от концентрации катализатора), то само результирующее значение кислотного числа зависит от концентрации катализатора во второй степени.

Полученные зависимости позволяют выбрать реактор для проведения процесса окисления хлорпарафинов. Учитывая низкую термостабильность хлорпарафинов с большим содержанием связанного хлора необходимо использование изотермического реактора. Местные перегревы проваццируют термическое дегидрохлорирование хлорпарафинов, поэтому необходимо обеспечить хорошее перемешивание реакционной массы. Это можно реализовать барботажем воздуха окислителя или механическим перемешивающим устройством. Наши эксперименты показали, что наилучшим образом указанные условия выполняются в барботажном реакторе с механической мешалкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хлорированные парафины. Обзор производства в СНГ. Электронный журнал «Евразийский химический рынок» <http://www.chemmarket.info>. 2008,12.

2. Пат. № 2323234 РФ, МПК С 08 L 27/00, С 08 К 13/02. Полимерная композиция для изделий / Ю. Л. Зотов, К. Ф. Красильникова, Ю. В. Попов, А. В. Гора, Н. А. Бутакова, Н. Н. Гаирова; Волгоградский государственный технический университет: Заявл. 09.01.07; Оpubл. 27.04.08.

3. Пат. 2312098 РФ, МПК С 07 С 53/19, С 07 С 51/215, С 07 С 51/225. Способ получения высших жирных хлорированных кислот / Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова, О. В. Корольков, Н. П. Данилов; Волгоградский государственный технический университет: заявл. 20.09.06; Оpubл. 10.12.07, Бюл. № 34.

ИНТЕРВАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ ПРИ РАЗРУШЕНИЯХ ХРАНИЛИЩ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Бутусов О.Б., Кантюков Р.Р., Попов Д.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл. 9, Тел.: (499) 978-89-23,
e-mail: clogist@muctr.edu.ru*

Ключевые слова: уравнение переноса, нечеткие интервальные числа, радиоактивные загрязнения, радиоактивные отходы, окружающая среда.

Разработан метод решения интервального уравнения распространения радиоактивных загрязнений (РАЗ) при разрушениях хранилищ радиоактивных отходов (РАО). В настоящее время проблема обеспечения безопасности геологических хранилищ радиоактивных отходов (РАО) имеет актуальное значение в связи с развитием мощностей атомной энергетики, что приводит к постоянному росту и накоплению количества РАО [1-3]. Комплекс моделей включает: модель истечения РАО из хранилища; модель распространения РАО с подземными водами на поверхность и модель распространения РАО в биосфере. В моделях учтена неопределенность скорости подъема подземных вод и коэффициенты диффузии РАЗ в геологических слоях. Для описания неопределенности использованы интервальные нечеткие числа. Результаты компьютерного моделирования показали, что основными характеристиками распространения РАЗ в окружающей среде являются: периоды полураспада РАО, скорости вытекания РАЗ из хранилища и скорости адвекции радиоактивных загрязнений в направлении земной поверхности. Эти характеристики распространения РАЗ в окружающей среде должны учитываться при проектировании надежных геологических хранилищ РАО.

Для численных расчетов использованы параметры, предложенные в работе [3] для прогнозирования распространения РАЗ – изотопа I^{129} из хранилища, при этом математическая модель принимает следующий вид:

$$\frac{\partial \tilde{B}^{(1)}}{\partial t} = -\tilde{V}_N^{(1)} \frac{\partial \tilde{B}^{(1)}}{\partial x} + \tilde{D}_N^{(1)} \frac{\partial^2 \tilde{B}^{(1)}}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\tilde{B}^{(1)}(x, 0) = 0, \quad \tilde{B}^{(1)}(0, t) = [M_0 \exp(-\lambda \bar{T} - \bar{k}t), M_0 \exp(-\lambda \underline{T} - \underline{k}t)],$$

$$\frac{\partial \tilde{B}^{(1)}(\tilde{L}_1, t)}{\partial x} = 0$$

где индекс соответствует номеру геологического слоя, $B_1(x, t)$ – концентрация РАЗ в первом геологическом слое, V_1 – нормированная скорость подъема подземных вод в первом геологическом слое, d_1 – нормированный коэффициент диффузии в первом геологическом слое, R_1 – масштабный коэффициент, x, t – расстояние и время, знак «тильда» обозначает интервальный параметр, знаки «подчеркивания» и «надчеркивания» обозначают соответственно левую и правую границы интервалов неопределенности.

Математическая модель распространения радиоактивного загрязнения в окружающей среде описывается следующим уравнением:

$$D = \int_0^t \beta \frac{w}{W} C^{(2)}(x_2, t) dt \quad (2)$$

где β – коэффициент пересчета концентрации I^{129} в эквивалентную дозу облучения населения; $\frac{w}{W}$ – доля воды потребляемой населением.

В системе единиц СИ эквивалентная доза измеряется в единицах «Sievert» и обозначается – Sv.

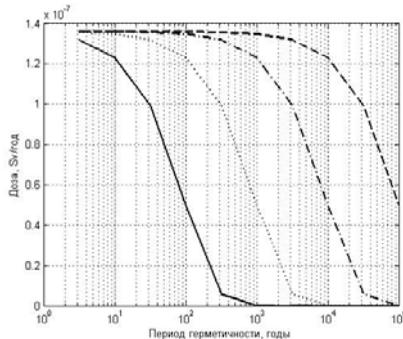


Рис.1. Графики зависимости средней эквивалентной дозы от периодов герметичности хранилища для различных значений постоянных λ радиоактивного распада загрязнителя

Графики имеют вид логистических функций. Графики величин доз слабо изменяются как при малых, так и при больших значениях периодов герметичности хранилища.

ЛИТЕРАТУРА

1. Advanced Nuclear Fuel cycles and Radioactive Waste Management. NEA No. 5990. – London: OECD NEA, 2006. – 246p.
2. Zdenek Dlouhy. Disposal of Radioactive Wastes. Studies in Environmental Science 15. Amsterdam: Elsevier, 1982. – 266p.
3. Uncertainty in Industrial Practice: A guide to Quantitative Uncertainty Management / Ed. by E. de Rocquigny, N. Devictor and S. Tarantola. – New York: John Wiley & Sons, 2008. – 340p.

ФОРМИРОВАНИЕ НАБОРА ЭВРИСТИЧЕСКИХ ПРАВИЛ ОТОБРАЖЕНИЯ СОСТАВНЫХ ТЕПЛОВЫХ КРИВЫХ В ВИДЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕПЛООБМЕННЫХ СИСТЕМ

Быков Р.С., Артемьев А.И., Ходченко С.М., Галиева Д.Д.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва: 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9, e-mail: rbykov04@gmail.com*

Ключевые слова: пинч-анализ, составные тепловые кривые, эвристическое правило, синтез теплообменных систем.

Задача синтеза оптимальных энергоресурсоэффективных теплообменных систем (ЭРЭ ТС) является одной из неформализованных задач (НФЗ) химической технологии [1-4]. Семантическое, или смысловое, решение НФЗ синтеза оптимальных ЭРЭ ТС – это технологическая схема ТС, которую можно условно-графически отобразить в виде сеточной диаграммы [2]. Для оценки верхних и нижних границ значений критерия эффективности в виде чистого приведенного дохода необходимо знать значение общей поверхности теплообмена, количество теплообменников, значения расходов тепло-хладагентов. Для определения значений целевых показателей синтезируемой ЭРЭ ТС используется процедура построения составных тепловых кривых (СТК). Для синтеза близкой к оптимальной ТС в виде сеточной диаграммы авторы разработали эвристическо-вычислительную процедуру автоматизированного синтеза ТС, использующую набор эвристических правил, или эвристик, которая состоит из следующих этапов:

- 1). Разделение синтезируемой ТС на подсистемы выше и ниже пинча.
- 2). Синтез каждой из подсистем в отдельности.

Эвристическое правило (ЭП), или эвристика, – это некоторое утверждение, которое обобщает существующие теоретические и экспериментальные знания, а также знания здравого смысла лица, принимающего решения (ЛПР), которое обеспечивает создание рациональных технологических схем ТС при резком сокращении множества альтернативных вариантов решений НФЗ [1].

Эвристики для автоматизированного синтеза ЭРЭ ТС удобно представлять в виде продукционных правил (ПП).

Продукционные правила – это структурно-лингвистические модели представления процедурных знаний программного обеспечения.

Этап 1. Разделение ТС на подсистемы выше и ниже пинча. Исходя из определенной с помощью СТК точки пинча, производится разделение сеточной диаграммы в точке пинча на две части, каждая из которых отражает подсистему выше или ниже пинч-точки.

Этап 2. Синтез каждой из подсистем выполняется отдельно, независимо друг от друга. Для этого используется следующий набор эвристик в виде ПП:

ПП1: ЕСЛИ (необходимо начать размещение теплообменных аппаратов), **ТО** (необходимо начинать от точки пинча).

ПП2: ЕСЛИ (наклон температурного профиля холодного потока круче горячего), **ТО** (к холодному потоку необходимо подвести меньше энергии, чем отвести от горячего, чтобы изменить температуры потоков на одинаковую по модулю величину).

ПП3: ЕСЛИ (наклон температурного профиля горячего потока круче холодного), **ТО** (к холодному потоку необходимо подвести больше энергии, чем отвести от горячего, чтобы изменить температуры потоков на одинаковую по модулю величину).

ПП4: ЕСЛИ (необходимо установить теплообменник в подсистеме выше точки пинча), **ТО** (необходимо выбирать потоки для рекуперативного теплообмена так, чтобы значение водяного эквивалента горячего потока было не больше значения водяного эквивалента холодного потока).

ПП5: ЕСЛИ (необходимо установить теплообменник в подсистеме ниже точки пинча), **ТО** (необходимо выбирать потоки для рекуперативного теплообмена так, чтобы значение водяного эквивалента горячего потока было не меньше значения водяного эквивалента холодного потока).

ПП6: ЕСЛИ (необходимо разместить теплообменные аппараты в подсистеме выше пинча), **ТО** (для осуществления рекуперации тепла необходимо выбрать самый горячий поток, т.е. поток с максимальным значением водяного эквивалента, который еще не участвовал в рекуперативном теплообмене).

ПП7: ЕСЛИ (необходимо разместить теплообменные аппараты в подсистеме выше пинча), **ТО** (для осуществления рекуперации тепла необходимо выбрать самый холодный поток, т.е. поток с ми-

нимальным значением водяного эквивалента, который еще не учувствовал в рекуперативном теплообмене).

Авторы выражают глубокую благодарность за научно-методические консультации и поддержку в проведении научных исследований своему научному руководителю – члену-корреспонденту РАН, профессору, д.т.н. Мешалкину Валерию Павловичу, заведующему кафедрой Логистики и экономической информатики, директору Международного Института Логистики и Технологической Инноватики РХТУ имени Д.И. Менделеева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешалкин В.П., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А. Основы энергоресурсоэффективных экологически безопасных технологий нефтепереработки: учеб. пособие – Харьков: НТУ «ХПИ», 2011. – 801 с.
2. Мешалкин В.П., Гурьева Л.В. Сельский Б.Е. Модели представления знаний о процедуре технической диагностики отказов теплообменных аппаратов // Теорет. основы хим. технологии. 1998. Т.32. № 2. С. 201.
3. Мешалкин В.П., Зархина И.И. Продукционно-вычислительный алгоритм генерации оптимальной последовательности выделения целевых продуктов из многокомпонентной смеси // Теорет. основы хим. технологии. 1991. Т.25. №6. С. 211.
4. Мешалкин В.П., Мельниковская Л.А., Ходченко С.М. Товажнянский Л.Л., Ульев Л.М. Энергоресурсоэффективная реконструкция установки нефтепереработки на основе пинч-анализа с учетом внешних тепловых потерь // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. №5. С. 491-500.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В РЕЖИМЕ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Быков В.И., Цыбенова С.Б., Ломакин С.М., Варфоломеев С.Д.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
e-mail: vbykov@mail.ru*

Ключевые слова: кинетическая модель, макрокинетика, пиролиз, осциллирующая температура, трубчатый реактор, оптимальное управление, разветвленно-цепной процесс.

Пиролиз углеродсодержащего сырья является важной составной частью решения актуальной проблемы переработки отходов. Эксперименты показывают, что осуществление пиролитических в осциллирующем температурном поле приводит к заметному повышению производительности установки пиролиза.

С целью проектирования опытно-промышленной установки пиролиза углеродсодержащего сырья предложены основные этапы разработки процесса.

На начальном этапе предложена кинетическая модель процесса, отвечающая совокупности последовательно-параллельных реакций [1]. Показано, что в определенной области температур осциллирующие режимы являются предпочтительными. Они характеризуются большей производительностью. Пульсации температур позволяют регулировать избирательность и производительность пиролиза.

Предложена макрокинетическая модель пиролиза, которая позволяет получить качественные и количественные характеристики процессов переноса при реализации пиролиза углеродсодержащих материалов в установках типа реактора вытеснения [2]. Показано, что кинетический режим сохраняется в трубчатых реакторах с радиусом менее 1,5–2 см.

Сформулированы и решены задачи оптимального управления температурой процессов пиролиза в реакторах идеального вытеснения. Показано, что оптимальный температурный режим управления реактором пиролиза со шнековой подачей углеродсодержащего сырья существенно зависит от характера основных стадий кинетической схемы реакций: последовательной, параллельной, последовательно-параллельной.

Осуществлено математическое моделирование процесса пиролиза в трубчатом реакторе кассетного типа. На основе результатов моделирования даны оценки производительности реактора, который можно использовать как основной элемент проектируемой опытно-промышленной технологической линии переработки углеродсодержащих отходов.

На кинетическом этапе проектирования пиролитических процессов переработки углеродсодержащего сырья выявлена роль разветвленно-цепных механизмов реакции пиролиза. Показано, что инициация разветвленно-цепных процессов может существенно повысить производительность процесса.

Совокупность предложенных этапов моделирования пиролитических процессов позволяет говорить о разработке теоретических основ проектирования процессов пиролиза углеродсодержащих отходов, осуществляемых в режиме осциллирующих температурных полей.

Работа поддержана РФФИ, грант №16-03-00123А (2016–2018 г.г).

ЛИТЕРАТУРА

1. Быков В.И., Ломакин С.М., Цыбенова С.Б., Варфоломеев С.Д. Кинетические особенности импульсного пиролиза углеродсодержащего сырья в режиме осциллирующего изменения температуры // ДАН. 2015. Т. 462. №1. с. 52–54.

2. Быков В.И., Ломакин С.М., Цыбенова С.Б., Варфоломеев С.Д. Макрокинетические закономерности пиролиза углеродсодержащего сырья в трубчатом реакторе // ДАН. 2016. Т. 462. №3. с.38–41.

БАЗА ДАННЫХ СОСТАВОВ РЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩИХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Василенко Е.А., Винокуров Е.Г., Кантюков Р.Р.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
г. Москва, Миусская пл., д.9, e-mail: helen@muctr.ru*

Ключевые слова: информационная система, инфологическая модель, электроосаждение металлов, составы растворов.

Проблема рационального использования природных ресурсов является одной из важнейших для развития промышленности, в том числе и гальванотехники. Ресурсосбережение представляет собой основу концепции создания экологически безопасных, бережливых технологических процессов и является важнейшим направлением развития промышленности и, в том числе, гальванотехники.

Для уменьшения ресурсопотребления (ресурсоемкости), экологической опасности гальванического производства, концентрации загрязняющих веществ в сточных водах и нагрузки на очистные сооружения необходимо минимизировать их унос в промывные воды, для чего использовать низкоконцентрированные составы растворов. Решение проблемы ресурсоемкости гальванического производства имеет важное экологическое значение [1,2].

Большую актуальность для специалистов, работающих в области гальванотехники, представляет обобщенная информация о составах используемых растворов, свойствах получаемых покрытий, характеристиках процесса, а также ресурсоемкость составов и прогнозирование негативного воздействия электрохимических производств на окружающую среду.

В работе [3] предпринята попытка теоретического обоснования и формирования показателей ресурсоемкости: концентрация электроосаждаемого металла (c) и сумма концентраций основных компонентов растворов ($\sum_i c_i$), число компонентов (N), устойчивость состава растворов ($\frac{\Delta c}{c_{cp}}$), а также определению их граничных значений для классификации и выбора составов растворов.

Согласно [3] критерии для классификации составов технологических растворов для электроосаждения металлических покрытий следующие:

Ресурсоемкие составы – малоустойчивые (I группа):

$$c_i > 0,96; \quad \sum_i c_i > 2,8; \quad N \geq 6; \quad \frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}} < 0,21$$

Обычные составы (II группа):

$$0,71 < c_i \leq 0,96; \quad 2,3 < \sum_i c_i \leq 2,8; \quad 3 < N \leq 5 \quad (N = 4; 5);$$

$$0,21 \leq \frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}} < 0,32$$

Ресурсосберегающие составы – устойчивые (III группа):

$$c_i \leq 0,71; \quad \sum_i c_i \leq 2,3; \quad N \leq 3; \quad \frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}} \geq 0,32$$

При выборе состава раствора необходимо использовать комплексный подход, а значит, рассматривать составы растворов с учетом всех разработанных критериев.

Согласно предложенной методике были рассчитаны критерии составов растворов для электроосаждения металлических покрытий цинком, никелем, медью, оловом, свинцом, железом, хромом и другими металлами.

В основу информационной системы легли базы данных исходных составов растворов, классификация их по ресурсоемкости, по свойствам покрытий, характеристикам растворов и процессов электроосаждения.

Для создания информационной системы была разработана инфологическая модель.

Для реализации задачи разработки информационной системы были проанализированы существующие СУБД с целью выбора наиболее оптимальной, отвечающей требованиям функциональности, комплексности, простоты разработки, универсальности интерфейса и доступности.

В качестве средства для разработки БД по составам растворов для электрохимических металлических покрытий была выбрана

СУБД. Microsoft Access. Для наполнения системы использованы данные по исходным составам более, чем для 100 растворов согласно литературным данным, обобщенным в работе [4].

Информация, представленная в разработанной системе, позволяет по пользовательскому запросу определить, к какому типу ресурсоемкости относится искомый состав и, соответственно, спрогнозировать ресурсопотребление и экологическую опасность гальванического производства. При этом система позволяет получить информацию по свойствам получаемого покрытия и важную для технологов – по характеристикам процесса.

Информационная система предназначена для широкого круга специалистов в области электрохимии, практиков-технологов по электроосаждению металлических покрытий и для студентов соответствующих специальностей.

В настоящее время информационная система работает в локальном режиме и в дальнейшем для удобства пользователей предполагается разработка удаленного доступа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешалкин В.П., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А. Основы энергоресурсоэффективных экологически безопасных технологий нефтепереработки. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2011. – 616 с.
2. Фадина С.В., Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Колесников В.А. Оценка потенциала ресурсосбережения при электроосаждении металлических покрытий по показателю устойчивости состава растворов //Теоретические основы химической технологии. – 2014. – Т. 48. – № 6. – С. 695.
3. Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Колесников В.А., Фадина С.В. Концентрационный критерий классификации ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий //Теоретические основы химической технологии. – 2012. – Т. 46. – № 5. – С. 569-575.
4. Фадина С.А. Многокритериальный подход при разработке и выборе ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий: Дисс. ... канд. техн. наук/Рос.хим-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. – М., 2013 – 176 с.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ТЕПЛООБМЕННИКОВ С УЧЕТОМ
ПРОДОЛЬНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ**

Воротнева С.Б., Голованчиков А.Б., Анцыперов С.А.

*ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»,
400005, г. Волгоград, пр. им. Ленина, 28, e-mail: pahp@vstu.ru*

Ключевые слова: двухтрубный теплообменник, кожухотрубный теплообменник, продольная теплопроводность, число Пекле.

В типовых алгоритмах расчета промышленных теплообменников предполагается, что оба теплоносителя движутся в режиме идеального вытеснения, то есть профиль скорости не зависит от радиуса, нет обратной диффузии и обратной теплопроводности, а также на входе в аппарат нет скачков температуры.

Экспериментальные исследования показали, что для газовых потоков скачок температур на входе может достигать 10 и более градусов, для жидкостей – до 2 градусов, а такой скачок температур, как и скачок концентраций описывается дифференциальными уравнениями продольной теплопроводности или продольной диффузией [1]. То есть по аналогии с модифицированным первым законом Фика [2, 3]

$$v_{\tilde{N}} = -D_{\ell} \frac{d\tilde{N}}{dx},$$

где v_C – скорость продольной диффузии, D_{ℓ} – продольная диффузия, C – концентрация вещества, продольная теплопроводность может быть записана в виде модифицированного уравнения Фурье-Кирхгофа [1]

$$v_t = -\lambda_t \frac{dt}{dx},$$

где v_t – скорость продольной теплопроводности, λ_t – продольная теплопроводность, t – температура теплоносителя.

Проведено математическое моделирование и расчет процесса теплопередачи с учетом продольной теплопроводности влажного воздуха при утилизации его тепловой энергии на выходе из сушильных установок в двух типах теплообменниках: двухтрубном и кожухотрубном. Для обоих типов теплообменников выведено

дифференциальное уравнение теплопередачи с учетом продольной теплопроводности и получены аналитические решения с учетом граничных условий, учитывающих скачок температуры влажного воздуха на входе в аппарат.

Для двухтрубного теплообменника дифференциальное уравнение II порядка с постоянными коэффициентами

$$\frac{d^2 t_g}{dx^2} - P \frac{dt_g}{dx} - q(t_g - C) = 0,$$

где $P = Pe_\ell + A \cdot G_{gx}$, $A = \frac{(t_{gn} - t_{gk})}{\Delta t_{cp}}$, $G_{gx} = \frac{t_k - t_n}{t_{gn} - t_{gk}}$, $B = 1 - G_{gx}$,

$$q = A \cdot Pe_\ell \cdot B, \quad C = \frac{t_k - G_{gx} \cdot t_{gn}}{\hat{A}}.$$

Если обозначить $T = t_g - C$, то полученное дифференциальное уравнение имеет аналитическое решение

$$T = C_1 \exp(r_1 \delta) + C_2 \exp(r_2 \delta),$$

где $r_{1,2} = \frac{P}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{P}{2}\right)^2 + q}$ – корни характеристического уравнения.

Тогда с учетом обозначения T

$$t_g = C_1 \exp(r_1 \delta) + C_2 \exp(r_2 \delta) + C,$$

где C_1 и C_2 – постоянные интегрирования, которые определяются из граничного условия $x=1$, $g_{gk}=0$ поиском градиента температуры горячего теплоносителя

$$\frac{dt_g}{dx} = C_1 r_1 \exp(r_1 \delta) + C_2 r_2 \exp(r_2 \delta);$$

при $x=1$

$$\left. \begin{aligned} 0 &= C_1 r_1 \exp(r_1) + C_2 r_2 \exp(r_2); \\ t_{gk} &= C_1 \exp(r_1) + C_2 \exp(r_2) + C \end{aligned} \right\}$$

в этом случае

$$\left. \begin{aligned} \tilde{N}_1 &= (t_{gk} - C) \exp(-r_1) / (1 - (r_1/r_2)); \\ \tilde{N}_2 &= -C_1 \exp(r_1 - r_2) (r_1/r_2) \end{aligned} \right\}.$$

Расчет двухтрубного теплообменника показал, что учет продольной теплопроводности приводит к уменьшению средней движущей силы процесса теплопередачи за счет температурного скачка

ка на входе и увеличению расчетной поверхности теплопередачи при турбулентном режиме на 10 и более процентов.

Для кожухотрубного теплообменника дифференциального уравнения II порядка с постоянными коэффициентами имеет вид

$$\frac{d^2 t_{\bar{a}}}{dh^2} - P_{\hat{a}} \frac{dt_{\bar{a}}}{dh} - q(t_{\bar{a}} - C_{\hat{a}}),$$

$$\text{где } P_{\hat{a}} = Pe + A_{\hat{a}} \cdot \left(\frac{G_{\bar{a}} \cdot C_{\bar{a}}}{G_x \cdot C_x} \right); \quad q = Pe \cdot A_{\hat{a}} \cdot \left[1 - \left(\frac{G_{\bar{a}} \cdot C_{\bar{a}}}{G_x \cdot C_x} \right) \right];$$

$$C_{\hat{a}} = \left[t_{x\hat{e}} - \left(\frac{G_{\bar{a}} \cdot C_{\bar{a}}}{G_x \cdot C_x} \right) t_{\bar{a}i} \right] / \left[1 - \left(\frac{G_{\bar{a}} \cdot C_{\bar{a}}}{G_x \cdot C_x} \right) \right],$$

решение которого имеет аналитическое решение

$$t_{\bar{a}} = \tilde{N}_1 \exp(r_1 h) + \tilde{N}_2 \exp(r_2 h) + C_{\hat{a}}.$$

Расчет кожухотрубного теплообменника так же показал, что продольная теплопроводность существенно влияет на его технологические и геометрические параметры. Расчетная длина трубок трубного пучка и их поверхность по сравнению с типовым расчетом кожухотрубного теплообменника увеличивается на 30% при значении числа Пекле $Pe=0,6$. Определено, что при $Pe < 8$ необходимо учитывать продольную теплопроводность и расчет кожухотрубного теплообменника рекомендуется проводить по полученным аналитическим формулам, так как в этом случае расчетная поверхность и длина возрастают более чем на 10%.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Голованчиков, А.Б. Моделирование гидродинамических и тепловых процессов в двухтрубном теплообменнике: монография / Голованчиков А.Б., Воротнева С.Б.; ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – 160 с.
2. Левеншиль, О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншиль; под ред. М. Г. Слинько. – М.: Химия, 1969. – 624 с.
3. Кафаров, В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В.В. Кафаров. – М.: Химия, 1985. – 379 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУР ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА ЧИСЛО ПЕКЛЕ ПРОДОЛЬНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Голованчиков А. Б., Анцыперов С.А., Воротнева С.Б.

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28, pahp@vstu.ru*

Ключевые слова: Продольная теплопроводность, продольная температуропроводность, число Пекле, идеальное смешение, идеальное вытеснение.

В начале нашего века стали использовать диффузионную модель структуры потоков для описания продольной теплопроводности или температуропроводности при расчете тепловых процессов в теплообменниках [1].

Выведем граничное условие на входе для теплообменника [1].

Обозначим температуру в патрубке входа теплообменника t_n , а в трубках сразу за патрубком входа t_e , где сразу же начинается продольная диффузия, учитываемая продольной теплопроводностью.

Элементарный тепловой баланс будет иметь вид

$$G \cdot c_p \cdot t_n = G \cdot c_p \cdot t_e + V_t \cdot S, \quad (1)$$

где G – массовый расход теплоносителя, $кг/с$; C_p – теплоемкость теплоносителя, $Дж/(кг \cdot K)$; V_t – скорость продольной теплопроводности, $Дж/(с \cdot м^2)$; S – площадь сечения, в котором движется теплоноситель внутри теплообменника, $м^2$.

Запишем по аналогии с уравнением молекулярной теплопроводности Фурье-Кирхгофа уравнение продольной теплопроводности

$$V_t = -\lambda_l \frac{dt}{dx}, \quad (2)$$

где λ_l – коэффициент продольной теплопроводности, $Вт/(м \cdot K)$.

После алгебраических преобразований уравнения (1) с учетом (2) получаем граничное условие по температурам теплоносителя на входе, учитывающее продольную теплопроводность

$$t_n = t_e - \frac{1}{Pe_t} \left(\frac{dt}{dl} \right)_e, \quad (3)$$

где $Pe_t = \frac{V \cdot L}{\alpha_t}$ – число Пекле продольной теплопроводности;

$\alpha_l = \lambda_l / C_p \cdot \rho$ – коэффициент продольной теплопроводности, m^2/c .

Для оценки связи числа Пекле продольной теплопроводности только с температурами теплоносителя разделим в дифференциальном уравнении (3) переменные t_θ и l

$$\frac{dt_\theta}{t_\theta - t_n} = Pe_l dl$$

и возьмем определенные интегралы левой части в пределах t_θ и t_k , а правой – в пределах 0 и 1.

Тогда получаем

$$Pe_l = \ln \left(\frac{t_k - t_n}{t_\theta - t_n} \right). \quad (4)$$

При $t_\theta = t_n$ – в отсутствии скачка температур на входе, что характерно для идеального вытеснения, соответствующего типовому расчету теплообменников $Pe_l \rightarrow \infty$, ($\alpha_l \rightarrow 0$); при $t_\theta = t_k$, соответствующего наибольшему скачку температур, характерному для идеального смешения (небольшие по объему аппараты или реакторы с мешалками с маловязкой жидкостью при интенсивном перемешивании [2])

$$Pe_l \rightarrow 0, (\lambda_l \rightarrow \infty).$$

Таким образом, интегральное уравнение (4) охватывает весь диапазон возможных изменений температур теплоносителя на входе t_θ и числа Пекле продольной теплопроводности.

Так, если в экспериментальных исследованиях получили для нагреваемого паром дутьевого воздуха температуры: $t_n = 20^\circ C$, $t_\theta = 33^\circ C$, и $t_k = 150^\circ C$, то число Пекле продольной теплопроводности

$$Pe_l = \ln \left(\frac{150 - 20}{33 - 20} \right) = 2,3, \quad \text{которое}$$

можно вводить в алгоритм расчета

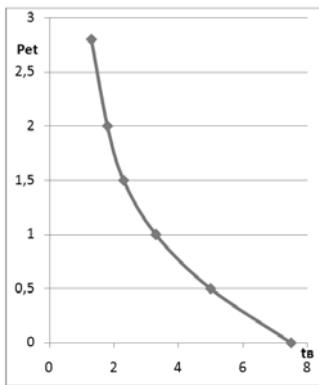


Рис. 1. Зависимость числа Пекле продольной теплопроводности от относительной входной температуры при $t_k = 7,5$, уравнение (5)

теплообменника с продольной теплопроводностью [1]. Для удобства расчетов представим уравнение (4) в относительных температурах $\bar{t}_k = t_k / t_n$ и $\bar{t}_g = t_g / t_n$

$$Pe_t = \ln \left(\frac{\bar{t}_k - 1}{\bar{t}_g - 1} \right). \quad (5)$$

Тогда график, построенный в координатах $Pe_t = Pe(\bar{t}_g)$ для рассмотренного выше случая $\bar{t}_k = 150 / 20 = 7,5$, будет иметь вид, представленный на рисунке 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голованчиков А.Б., Воротнева С.Б. Моделирование гидродинамических и тепловых процессов в двухтрубном теплообменнике. Монография / Волгоград: ВолгГТУ. 2013. 140 с.;
2. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия. 1985. 448 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ПЕКЛЕ ПРОДОЛЬНОЙ ДИФфуЗИИ ПО ИНТЕГРАЛЬНОМУ УРАВНЕНИЮ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

**Голованчиков А.Б., Воротнева С.Б., Прохоренко Н.А.,
Чёрикова К.В.**

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28, e-mail: natasha292009@yandex.ru*

Ключевые слова: продольная диффузия, число Пекле, градиент концентраций, скачок концентрации на входе.

До середины прошлого века в основе расчетов массообменных и тепловых процессов лежали модели идеального вытеснения и идеального перемешивания. И даже сейчас в эпоху компьютеризации алгоритмы расчетов массообменных аппаратов и теплообменников предполагают две ранее обозначенные идеальные структуры потоков. Так, при расчете числа теоретических тарелок в массообменных аппаратах: ректификационных, абсорбционных, адсорбционных, ионообменных и экстракционных колоннах полагают, что одна из фаз, попадая на теоретическую тарелку, идеально перемешивается а другая в межтарельчатом пространстве движется в режиме идеального вытеснения[1-2].

В конце прошлого века сначала при расчете химических реакторов, а затем и при расчете массообменных аппаратов начинают учитывать неидеальность структуры потоков диффузионной моделью. Хотя эта модель наиболее точно описывает реальную структуру потоков в химических реакторах и массообменных аппаратах, но возникают сложности применения этой модели в расчетах, связанные с определением числа Пекле продольной диффузии и дифференциальным граничным условием на входе:

$$x_n = x_b - \frac{1}{Pe} \left(\frac{dx}{dl} \right)_b. \quad (1)$$

где x_n и x_b – соответственно начальная и входная концентрация компонента; $\frac{dx}{dl}$ – градиент концентрации по безразмерной длине;

Pe – число Пекле продольной диффузии.

Кроме того, для расчета числа Пекле продольной диффузии сначала необходимо снять так называемую кривую отклика объекта, характеризующую распределение частиц по времени пребывания – РВП, рассчитать ее дисперсию σ^2 и определить по трансцендентной формуле искомое значение числа Пекле продольной диффузии:

$$\sigma^2 = 2/Pe - \frac{2}{Pe^2} [-\exp(-Pe)]$$

Здесь проблемой является то, что для снятия кривой отклика необходимо иметь натуральный объект или его геометрическую и гидромеханическую подобную модель.

Для некоторых массообменных процессов и аппаратов проведены экспериментальные исследования, позволившие получить критериальные зависимости числа Пекле диффузионного от определяющих критериев подобия и геометрических симплексов:

$$Pe = Pe(Re, \Gamma_1, \Gamma_2),$$

но эти зависимости не охватывают весь спектр массообменных процессов и аппаратов.

Поэтому нами предлагается интегральное уравнение для оценки зависимости числа Пекле Pe от концентраций распределяемого компонента в жидкой или газовой фазе, описываемой диффузионной моделью структуры потоков.

Его вывод основывается на граничном условии (1). После разделения переменных и взятия определенных интегралов:

$$\int_{x_B}^{x_K} \frac{dx_B}{x_B - x_H} = Pe \int_0^1 dl,$$

получаем:

$$Pe = \ln \frac{x_K - x_H}{x_B - x_H} \tag{2}$$

При идеальном вытеснении скачка концентраций на входе нет: $x_B = x_H, Pe \rightarrow \infty, D_1 \rightarrow 0$.

При идеальном смешении – максимальный скачок концентраций на входе: $x_B = x_K, Pe \rightarrow 0, D_1 \rightarrow \infty$.

Пронормируем концентрации уравнения (2) по концентрации x_n :

$$Pe = \ln \frac{\bar{x}_k - 1}{\bar{x}_b - 1}; \quad (3)$$

где $\bar{x}_k = x_k / x_n$ и $\bar{x}_b = x_b / x_n$.

График уравнений (3) представлен на рисунке 1.

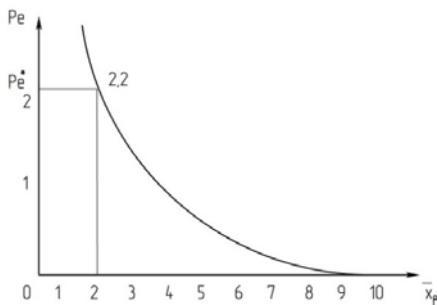


Рис. 1. Зависимость числа Пекле диффузионного от относительного значения входной концентрации

Например, при абсорбции в абсорбенте концентрация в жидкой фазе увеличивается в 10 раз, то есть $\bar{x}_k = 10$, а входная концентрация x_b в 2 раза больше чем начальная концентрация x_n , то есть $\bar{x}_b = 2$. Тогда число Пекле диффузионное $Pe^* = 2,2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимошин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т2. – Калуга : издательство Н.Бочкаревой, 2003. – 884 с.
2. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / Бояринов А.И., Кафаров В.В. М. : Химия, 1969. – 564 с.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СКОРОСТИ СТЕСНЕННОГО ДВИЖЕНИЯ ШАРООБРАЗНЫХ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ В ПОЛЕ СИЛ ТЯЖЕСТИ

Дмитриев Е.А., Трушин А.М., Куликов М.В., Тарасова Т.А.,
Кузнецова И.К.

*Российский химико-технологический университет им.Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская пл.9, e-mail: energy@muctr.ru*

Ключевые слова: теоретическая гидромеханика, осаждение, псевдооживление.

Предлагается математическая модель определения отношения скоростей стесненного и свободного движения твердых сферических частиц при осаждении в поле сил тяжести. Модель основана на применении вариационного принципа минимума интенсивности диссипации энергии [1,2].

Для случая движения твердых частиц предложен метод определения интенсивности диссипации энергии, основанный на ячеечных моделях. Используется наиболее известная ячейчатая модель Хаппеля. В соответствии с этой моделью, записанной для истинной доли дисперсной фазы, сила, действующая на частицу со стороны жидкости, определяется соотношением:

$$F = \frac{4\pi\mu\omega r(3 + 2\varphi_u^{5/3})}{2 - 3\varphi_u^{1/3} + 3\varphi_u^{5/3} - 2\varphi_u^2} \quad (1)$$

где r – радиус частицы; ω – скорость стесненного движения; φ_u – истинная доля дисперсной фазы.

Объем жидкости в ячейке будет:

$$V = (1 - \varphi_u) \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (2)$$

где R – радиус ячейки.

Средняя доля дисперсной фазы в ячейке:

$$\varphi = \left(\frac{r}{R} \right)^3 \quad (3)$$

Поскольку интенсивность диссипации энергии равна произведению $F\omega$, а также, учитывая, что $\omega = \omega_0 f(\varphi)$ (где ω_0 – скорость

свободного движения частицы), из уравнений (1 – 3) получим интенсивность диссипации на единицу объема жидкости:

$$f(\varphi) = \left[\frac{(2 - 3\varphi_u^{1/3} + 3\varphi_u^{5/3} - 2\varphi_u^2)(1 - \varphi_u)}{(3 + 2\varphi_u^{5/3})\varphi_u} \right] \quad (4)$$

Поскольку величина $\frac{3\mu w_0^2}{r^2}$ не зависит от φ , в соответствии с принципом минимума интенсивности диссипации соотношение скоростей стесненного и свободного движения будет иметь вид:

$$\Phi = \frac{3\mu w_0^2}{r^2} \frac{f^2(\varphi)(3 + 2\varphi_u^{5/3})\varphi_u}{(2 - 3\varphi_u^{1/3} + 3\varphi_u^{5/3} - 2\varphi_u^2)(1 - \varphi_u)} \quad (5)$$

Сравнение полученного нами уравнения (5) с многочисленными экспериментальными данными по осаждению и псевдооживлению стальных и стеклянных шариков диаметром 0,022 – 0,028 дюймов в водно-глицериновых растворах при числах Рейнольдса (0,001-58,5) показало, что предлагаемое соотношение адекватно описывает экспериментальные данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трушин А.М., Дмитриев Е.А., Носырев М.А., Тарасова Т.А., Кузнецова И.К. Определение скорости стесненного движения сферических газовых частиц в жидкости в поле силы тяжести. //Теорет. основы хим. технологии. – 2013. – Т. 47, №4. – С. 434 – 440.
2. Трушин А.М., Дмитриев Е.А., Носырев М.А., Хусанов А.Е., Калдыбаева Б.М. Обобщенный метод определения скорости ламинарного стесненного движения сферических твердых и газовых частиц в жидкостях. //Теорет. основы хим. технологии. – 2013. – Т. 47, №6. – С. 668 – 671.

О СТЕСНЕННОМ ДВИЖЕНИИ ГАЗОВЫХ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ

**Дмитриев Е.А., Трушин А.М., Куликов М.В.,
Тарасова Т.А., Кузнецова И.К.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская пл.9, e-mail: energy@muctr.ru*

Ключевые слова: стесненное движение частиц, микробарботаж, микрофлотация, электрофлотация.

Для определения скорости стесненного ламинарного движения микропузырьков в практике электрофлотации используется уравнение Хаппеля для движения твердых сфер, полученное на основе ячеечной модели:

$$v = v_0 \left[\frac{3 - 4.5 (\varphi^{1/3} + \varphi^{5/3}) - 3 \varphi^2}{3 + 2 \varphi^{5/3}} \right] \quad (1)$$

Это уравнение применяют при всплывании микропузырьков в стоковом режиме при $Re < 2$. Однако его использование возможно и при $2 < Re < 40$ [1]. В электрофлотации при малом газосодержании (до 5 %) предлагается использование более простой формулы:

$$v = v_0 (1 - 1.5 \varphi^{1/3}) \quad (2)$$

В уравнениях (1, 2): v – скорость стесненного движения частиц дисперсной фазы, м/с; v_0 – скорость движения одиночной частицы, м/с; φ – газосодержание.

Для турбулентного движения сферических пузырьков в чистых жидкостях в области $40 < Re < 400$ рекомендуется [2] уравнение, полученное на основе ячеечной модели в работе Марручи [3]:

$$v = v_0 \left[\frac{(1 - \varphi)^2}{1 - \varphi^{5/3}} \right] \quad (3)$$

При определении скорости стесненного движения твердых и газовых частиц в литературе также часто используется эмпирическая формула [4]:

$$f_s(\varphi) = \frac{v}{v_0} = (1 - \varphi)^n \quad (4)$$

Величина показателя степени n при движении сферических газовых частиц зависит от чисел Мортонa (M) и Рейнольдса (Re_p). По определению скорости подъема газовых пузырьков в стесненном режиме имеется мало литературных данных. При использовании в расчетах формулы (4) обычно полагают $n = 1.75-2$.

Нами разработана математическая модель определения скорости стесненного движения сферических газовых частиц [5] на основе минимума интенсивности диссипации энергии с учетом неравномерности распределения концентрации частиц дисперсной фазы по сечению аппарата. Строгое аналитическое решение данной задачи не представляется возможным в силу сложности математического описания, поэтому использовалась несколько упрощенная форма записи интенсивности диссипации энергии.

Вводя скорость движения частиц относительно жидкости $v_{от} = v_n / [\varphi (1-\varphi)]$ и относительно вертикальных стенок аппарата $v = v_n / \varphi$, имеем :

$$v_{от} = \frac{v}{1-\varphi} \quad (5)$$

Отношение скорости стесненного и свободного движения в данной области является функцией доли дисперсной фазы, подлежащей определению:

$$\frac{v}{v_0} = f(\varphi) \quad (6)$$

Отношение скоростей стесненного и свободного движения полученное нами имеет окончательный вид:

$$\frac{v}{v_0} = f(\varphi) = \left\{ \frac{c (1-\varphi)^{2-m} [1-a-\varphi(1+b)]}{a+\varphi(1+b)} \right\}^{\frac{1}{3-m}} \quad (7)$$

Значение коэффициента m можно принять равным 1. При расчете $f(\varphi)$ по уравнению (7) коэффициент a во всех случаях принимался равным 0.06-0.07, а коэффициент b составлял -0.1.

На рис. 1 представлено сопоставление уравнений, рекомендуемых для расчета отношения скоростей стесненного и свободного движения $v/v_0 = f(\varphi)$, с экспериментальными данными, приведенными в [5]. Как следует из рисунка, наиболее близки к эксперимен-

тальным данным значения $f(\varphi)$, вычисляемые по предлагаемому уравнению (7). Эмпирическое соотношение (4) с $n = 2$ и уравнение (3), полученное на основе ячеечной модели в работе Маруччи дают явно завышенные результаты.

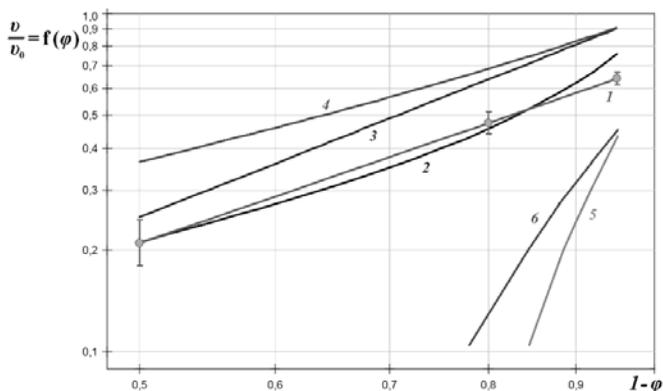


Рис. 1. Отношение скорости стесненного и свободного движения сферических пузырьков в зависимости от доли дисперсной фазы ($\Delta\gamma=300$): $I - \varphi$ – экспериментальные данные с полем разброса; 2 – уравнение (7); 3 – соотношение (4) при $n = 2$; 4 – уравнение (3); 5 – уравнение Хаппеля (1); 6 – соотношение (2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рулев Н.Н. Коллективная скорость всплывания пузырьков // Коллоидный журн. – 1977, т. 39, №1, с. 80.
2. Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н. Микрофлотация: водоочистка, обогащение. – М.: Химия, 1986.
3. Marrucci G. Rising velocity of a swarm of spherical bubbles // Ind. Eng. Chem. Fund. – 1965, V. 4, №2, p. 224.
4. Coulson J.M., Richardson J.F., Backhurst J.R., Harker J.H. Coulson and Richardson's Chemical Engineering. v. 2. Particle Technology and Separation Processes, 4th ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991.
5. Trushin A.M., Dmitriev E.A., Nosyrev M.A., Tarasova T.A., and Kuznetsova I.K. Determining the Velocity of the Hindered Motion of Spherical Gas Particles through Liquid in a Gravity Field. 2013. V. 47. №4. p. 368-374.

**ПРОГРАММНЫЕ МОДУЛИ РАСЧЕТА ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ
ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ**

Долотовский И.В., Ларин Е.А., Долотовская Н.В.

*Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А., E-mail: dolotowsky@mail.ru*

Ключевые слова: энерготехнологический комплекс, системная эффективность, моделирующие программы, информационно-аналитическая система.

Концепция развития и модернизации предприятий химического, нефте- и газохимического профиля (ПХНГХП) в числе основных направлений содержит повышение эффективности использования генерируемых и потребляемых энергетических ресурсов (ЭР) и создание высокоэффективных энерготехнологических комплексов (ЭТК) на основе собственных источников электрической и тепловой энергии, в том числе путем внедрения новых комбинированных установок с утилизацией горючих отходов и стоков и выработкой технологической и энергетической продукции. Реализация этого направления и формирование рациональной структуры ЭТК с оптимизацией схемно-параметрических решений осуществлена путем поэтапного всестороннего системного анализа объекта с использованием средств математического моделирования и современных информационных технологий. Использовались также результаты экспериментальных исследований, проведенных авторами в рамках энергетического аудита ПХНГХП – динамические фактические показатели эффективности генерации и использования ЭР в различном оборудовании, соответствие потребления ЭР установленным нормам и проектным показателям установок и производств. В результате дана оценка потенциала энергосбережения и резервов экономии топлива и энергии на предприятиях.

При формализации решения задач повышения эффективности ЭТК разработана имитационная модель системы, которая в общем виде реализует численный метод проведения на ЭВМ экспериментов с математическими моделями, описывающими поведение отдельных компонентов и ЭТК ПХНГХП в течение заданного или формируемого периода времени.

Содержательная часть обобщенных математических моделей разработана в соответствии с методологией структурного анализа и проектирования и представляет собой функциональные модели расчетов материального, теплового, топливного, электроэнергетического, энерготехнологического балансов, и модели расчета потребления и генерации ЭР в установках и аппаратах. Элементы в математических моделях связаны между собой по принципу последовательной, параллельной или рециклической связи дугами входа $I_{AJ}(X_{AJ}^k)$ и выхода $O_{AJ}(Y_{AJ}^n)$, которые включают информацию о входных параметрах и переменных X_{AJ}^k (нижние индексы относятся к элементам, верхние – к комплексу параметров) и выходных переменных Y_{AJ}^n (в общем случае $k \neq n$). Каждому элементу поставлена в соответствие система функциональных зависимостей $F_{A0} = F_{A0}(I_{A0}^k, O_{A0}^n), \dots, F_{AJ} = F_{AJ}(I_{AJ}^k, O_{AJ}^n)$, отражающих его состояние, тем самым получено семейство зависимостей $F = (F_{A0} \dots F_{AJ})$ системы. Структура и степень детализации математического описания каждого элемента различны – использованы аналитические, экспериментальные и экспериментально-аналитические методы.

Энергетическая эффективность на всех уровнях иерархии проектируемых и эксплуатируемых ПХНГХП оценивается по разработанной системе показателей, включающих удельные энергетические, технико-экономические и комбинированные критерии. При этом на соответствующем уровне иерархии ПХНГХП взаимосвязи характеристик j -го элемента (энергетических (W_{μ}) и материальных (G_k) потоков с технологическими (Ω), конструктивными (Z), климатическими (S) факторами) описываются уравнениями вида

$$W_{\mu j} = \sum_{i=0}^{\tau} f(G_{kji}, \Omega_{ji}, Z_{ji}, S_{ji}).$$

На уровне аппаратов разработаны и зарегистрированы программы расчета параметров и переменных элементов ЭТК от влияющих факторов. В качестве основных аппаратов и установок взяты элементы с доминирующими связями с технологической системой ПХНГХП и зависимостями потребления и генерации ЭР: котлы-утилизаторы, технологические трубчатые печи, теплооб-

менное оборудование различного типа, электроприводные агрегаты (насосы, компрессоры, газодувки, вентиляторы), холодильные станции компрессионного и абсорбционного типа, газотурбинные установки, огневые испарители, установки технологического водоснабжения.

Разработанное программно-методическое обеспечение интегрировано в информационно-аналитическую систему (ИАС) расчета, планирования и нормирования ЭР (патент РФ № 2465639, 2011), имеющую блочную структуру: 1 – иерархическая база данных по оборудованию, установкам, производствам, видам потребляемых и генерируемых ЭР; 2 – регламентные расходные нормы сырья, реагентов, энергии и проектные балансы производств; 3 – статистически обработанные результаты фактических показателей потребления и генерации ЭР; 4 – расчетные методики нормирования ЭР на ПХНГХП; 5 – библиотека моделирующих программ расчета планируемых, фактических и нормативных показателей потребления и генерации ЭР; 6 – нормативно-методическая и справочная документация; 7 – результаты измерений расходов ЭР и других параметров в характерных режимах работы оборудования и результаты статистической обработки измерений; 8 – инструкции пользователю информационно-программным обеспечением.

Реализация разработанных моделирующих программ, расчетных алгоритмов и ИАС осуществлена при формировании направлений развития ЭТК и проектировании оптимальных систем энергообеспечения с максимальным использованием вторичных ЭР, в том числе горючих отходов, минимизацией потребления ЭР и воды от внешних источников и водоотведения процессов путем организации замкнутых технологических циклов в каждый период функционирования, включая строительство, эксплуатацию, вывод из эксплуатации, позволяющих повысить энергетическую системную эффективность установок ПХНГХП.

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке министерства образования РФ

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ СОСТАВЛЕНИЯ РАСПИСАНИЯ РАБОТЫ МНОГОАССОРТИМЕНТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Егоров А.Ф., Дёвушкина С.А., Гусев Д.М.

*ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, 123480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20,
e-mail: egorov@muctr.ru*

Ключевые слова: программный комплекс, календарное планирование, метод ветвей и границ.

В современной рыночной ситуации, в условиях свободной конкуренции, на многих предприятиях идет процесс развития и внедрения компьютерно-интегрированных информационных систем автоматизированного управления. Их деятельность, направлена на повышение эффективности работы предприятий, осуществляющих многоассортиментный выпуск продукции в условиях неопределенности спроса на продукцию и нестабильности поставок сырья.

Разработанный программный комплекс предназначен для решения задач календарного планирования производства изделий из пластических масс. В программе реализован расчет оптимального расписания работы оборудования по методу ветвей и границ с построением диаграмм Ганта.

В качестве объекта исследования при разработке программного комплекса был выбран типовой цех переработки пластических масс, в котором выпускаются следующие виды продукции: листы из полипропилена и полистирола, стаканчики из полипропилена и полистирола, крышки с рисунком и без рисунка из полипропилена и полистирола. Производственный процесс состоит из четырех стадий: экструзия, вырубка, вытяжка, покраска. Вид выпускаемой продукции влияет на последовательность типов используемых аппаратов для ее выработки. На стадиях экструзии и вытяжки используются по три параллельно работающих аппарата. На стадиях вырубки и покраски – по одному аппарату.

Для каждой стадии разработаны математические модели. Математическая модель экструдера позволяет определить время работы экструдера, необходимое количество сырья и количество образующихся обрезков полимера при выработке партии продукции с

известными характеристиками. Процессы вырубки и вытяжки изделий, хотя и протекают на разных аппаратах, имеют мало отличий и описаны одной моделью, которая позволяет рассчитать длительности этих стадий. Математическая модель покраски наиболее проста, позволяет определить время работы аппарата покраски на выпуск заданного количества крышек.

Оптимальное расписание определяется по методу ветвей и границ. Рассчитывается время выпуска каждого продукта в отдельности на всех аппаратах. Далее полученные времена выпуска продуктов сравниваются, и за первый в продукт в последовательности принимается тот, у которого время выпуска является наименьшим. Затем начинается ветвление от зафиксированного первого продукта в последовательности. Производится расчет времени выпуска каждого следующего продукта в последовательности выпуска с учетом уже выпущенного первого продукта. Сравниваются времена выпуска продуктов, и за второй продукт в последовательности выпуска принимается тот, у которого время выпуска будет минимальным. Правило ветвления будет применяться до тех пор, пока окончательно не будет получена последовательность выпуска всех продуктов.

Исходными данными для работы с программой являются: количество продукции и параметры этой продукции. Для листа из полимера – это масса, толщина и ширина листа; для стаканчиков и крышек – количество изделий, высота и диаметр изделия; если необходимо выпускать крышки с рисунком, то еще необходимо задать номер клише с рисунком. Окно программы состоит из двух вкладок: первая – для ввода исходных данных по заказам, которые поступили на производство, и вывода промежуточных и конечных результатов расчета; вторая – для вывода диаграмм Ганта для каждого из заказов. В промежуточных расчетах пользователь видит длительности каждой стадии для всех продуктов, которые выпускаются в поступившем заказе. При добавлении нового заказа автоматически рассчитываются длительности каждой стадии для данного продукта.

В результате работы программы пользователь получает последовательность выпуска продуктов, которая обеспечивает минимальное время, необходимое для их наработки.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ УПРАВЛЕНИЯ ЭНЕРГОРЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬЮ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

Заводова Е.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская пл., 9, e-mail: kathrynn@yandex.ru*

Ключевые слова: энергоресурсосбережение, энергоэффективность, газотранспортная система.

Энергоресурсосбережение представляет собой важнейший фактор повышения энергоэффективности, экономической эффективности и экономической безопасности газотранспортных предприятий и комплексов, а также результативности реализации стратегий социально-экономического развития субъектов Российской Федерации.

Одной из важнейших проблем российской промышленности является высокий уровень энергоемкости производства, а также постоянный рост цен на энергоносители. Высокая энергоемкость производства в России связана, главным образом, с высокой стоимостью энергоносителей, неоптимальными затратами на их транспортировку (в особенности природного газа), высоким расходом энергоносителей в технологических энергопотребляющих системах.

В настоящее время более 90% добываемой нефти и 100% природного газа транспортируется по магистральным трубопроводам. При этом эффективность внутренних и экспортных поставок энергоносителей определяет стабильное социально-экономическое развитие страны. Для повышения экономической эффективности транспортировки природного газа строятся сложные технологические комплексы, ориентированные на масштабное внедрение инноваций на всех этапах от проектирования и строительства газотранспортных проектов до их эксплуатации.

Поиск решения проблемы эффективного использования ресурсов на промышленных предприятиях ведут практически все регионы. Планирование без учета рыночных принципов ведет к субъективизму в планировании и исполнении расходов. При этом эффективное использование ресурсов может дать более существенный результат.

Для решения проблем энергоресурсосбережения разрабатываются методологические подходы к формированию системы управления энергетической эффективностью на предприятии. Основными элементами такой системы могут быть инновационная система планирования, новая система стимулирования снижения расходов, новая организованная структура управления энергоресурсосбережением.

Одним из главных условий перехода к устойчивому социально-экономическому развитию является существенное повышение энергоэффективности отечественной экономики. Энергоресурсосбережение представляет собой важнейший фактор повышения энергоэффективности, экономической эффективности и экономической безопасности промышленных предприятий и комплексов, а также результативности реализации стратегий социально-экономического развития субъектов Российской Федерации.

Для достижения целей энергоресурсосбережения можно использовать систему оценочных показателей эффективности использования ресурсов и энергии, позволяющую учитывать величину их поступления, степень использования ресурсов и энергии для обеспечения процессов деятельности предприятия и производить анализ резервов.

Очевидно, что важная социально-экономическая проблема повышения показателей энергоэффективности не может решаться без учета специфических особенностей социально-экономического развития регионов, в ряде которых создана определенная инфраструктура энергоресурсосбережения. В тоже время, несмотря на наличие ряда достижений в сфере повышения показателей энергоресурсосбережения именно на региональном уровне, в большинстве субъектов РФ не используется системный подход к разработке энергосберегающей политики и стратегии управления энергоэффективностью экономики.

На сегодняшний день в рамках усилий по достижению целей устойчивого развития энергетика занимает центральное место. Аудит воздействия человечества на окружающую среду приводит к выводу о требовании перехода к рациональному использованию и сбережению ресурсов, поддержке политики энергоресурсосбережения и соблюдению требований к охране окружающей среды,

уменьшение потребления ресурсов и энергии за счет определения возможных резервов энергоэффективности на предприятиях.

Различные аспекты управления энергоресурсоэффективностью на промышленных и, в частности, газотранспортных предприятиях исследовали в своих работах многие зарубежные ученые – Бергман И., Портер М., Фезер М., отечественные ученые – Волков Э.П., Глазьев С.Ю., Гранберг А.Г. Значительный вклад в развитие теории энергосберегающих химико-технологических процессов и химико-технологических систем предприятий нефтегазохимического комплекса внесли труды российских ученых – академиков Саркисова П.Д., Леонтьева Л.И., Калининкова В.Т., академика РАО, чл.-корр. РАН, профессора Ягодина Г.А., чл.-кор. РАН, профессора Мешалкина В.П., а также известных зарубежных ученых: Смит Р., Клемеш Й., Дови В.Г., Пуйджанер Л.

Несмотря на актуальность вопросов энергоресурсосбережения, показатели использования энергии и ресурсов на газотранспортных и промышленных предприятиях свидетельствуют о том, что до настоящего времени недостаточно внимания уделено разработкам практических рекомендаций по управлению энергоресурсосбережением на предприятиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешалкин В.П., Михайлов С.А. Стратегическое управление энергосбережением в промышленных регионах: основы методологии и практические результаты. Москва: РХТУ им. Д.И.Менделеева, изд-во «Смоленская городская типография», 2011.
2. Мешалкин В.П. Инновационные стратегии управления энергоэффективностью промышленных комплексов. Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов: Сб. тр. II Межд. конф. РХО им. Д.И.Менделеева. – Москва, 2010. С. 76-72.
3. Мешалкин В.П., Михайлов С.А., Балябина А.А. Оценка потенциала энергосбережения в регионах. Менеджмент в России и за рубежом – 2010. – № 3. С. 53–57.

**ВАРИАНТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО
РЕАКТОРА ГИДРООЧИСТКИ ДЛЯ УСТАНОВКИ
ТИПА Л-35-8/300Б**

Ильина К.С., Зотов Ю.Л.

*Волгоградский Государственный Технический Университет,
Россия, 400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28, e-mail: kristi2693@mail.ru*

Ключевые слова: биметаллический реактор, гидрирование.

Проведен анализ реакторного узла блока гидроочистки установки каталитического риформинга типа Л-35-8/300Б.

Реактор в процессе гидроочистки является наиболее ответственным аппаратом, так как от его успешной работы зависит экономичность процесса и качество получаемой продукции.

Корпус реактора гидроочистки блока гидроочистки установки каталитического риформинга типа Л-35-8/300Б обычно изготавливают с внутренней торкрет-бетонной футеровкой (150-250 мм), которая необходима для снижения температуры корпуса в целях уменьшения уровня напряжений в металле, защиты его от сероводородной и водородной коррозии и сокращения расхода металла. Однако футеровка обладает рядом недостатков: трудоемка в изготовлении; не исключает местных перегревов корпуса реактора; требует частого ремонта; не дает возможности проводить периодический осмотр внутренней поверхности корпуса; отсутствует надежный способ контроля качества футеровки; затрудняет гидроиспытания.

Типовой реактор имеет внутренний диаметр 2200 мм, рассчитан на мощность 400 тыс т/год.

На рынке имеются предложения биметаллических реакторов для данного процесса с наружной изоляцией и без внутренней футеровки. Биметаллические реакторы свободны от недостатков, рассмотренных для футерованных реакторов. Внутренний диаметр такого реактора может быть до 2600 мм, за счет чего увеличится объем типового реактора на 11 м³. При одинаковом расходе сырья время контактирования возрастет на 288 сек, за счет чего можно увеличить глубину очистки. При сохранении достигнутой на реакторе – аналоге глубины очистки рассматриваемый реактор позволяет увеличить мощность на 25-35%.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ИНФОРМАТИВНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ РЕШЕНИИ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ

Исмагилова А.С., Пыжьянова Л.Р., Спивак С.И.

Башкирский государственный университет,
Республика Башкортостан, 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32,

Институт нефтехимии и катализа РАН,
Республика Башкортостан, 450075, г. Уфа, пр. Октября, 141.
e-mail: leisanmr@mail.ru

Ключевые слова: информативность, маршрут химической реакции.

Под анализом информативности понимают определение базиса нелинейных параметрических функций (НПФ) кинетических констант, допускающих однозначное оценивание при заданной структуре кинетического эксперимента. Проблема – большая размерность исследуемых систем по константам. Таким образом, автоматизация вычислений (аналитических) становится актуальной при анализе информативности.

Разработан метод декомпозиции схем сложных химических реакций при решении обратных задач, основанный на теоретико-графовой интерпретации схем сложных химических реакций [1]. На основе этого метода создан комплекс программ, реализованный в среде MathWorks MATLAB на языке программирования Matlab [2].

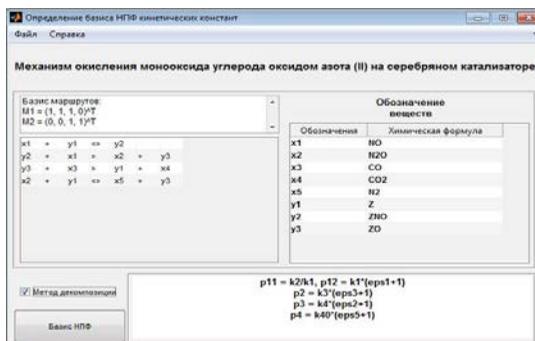


Рис. 1. Главная форма программы определения базиса НПФ

Рабочая область программы (рис. 1) представляет собой окно с полями для ввода данных и вывода результатов. Входными данными являются: схема сложной химической реакции, исходные вещества, продукты реакции и промежуточные вещества.

После ввода схемы происходит распределение веществ и знаков в таблице на форме, и распознавание $X_i(1 \leq i \leq n_1)$ – исходных веществ и продуктов реакции, $Y_j(1 \leq j \leq n_2)$ – промежуточных веществ.

На основании этих данных формируются два массива с обозначениями участников химической реакции. Вместе с этим, происходит запоминание позиции и определяется обратимость (необратимость) стадии.

Далее формируется вектор W скоростей с элементарных стадий, которые выписываются в соответствии с законом действующих масс. Параметры записываются в массив.

Для построения матрицы Γ программа определяет стехиометрические коэффициенты участников (сначала исходных веществ и продуктов, затем промежуточных веществ) в элементарных стадиях. Количество строк стехиометрической матрицы равно числу элементарных стадий, количество столбцов – числу участников сложной химической реакции.

Построение кинетической модели организовано по формуле $c = \Gamma^T W$. Вектор-столбец c состоит из подвекторов F_1 и F_2 , несущих информацию о скорости изменения концентраций исходных веществ, продуктов реакции и промежуточных веществ соответственно.

Поскольку эксперимент неизбежно сопряжен с погрешностью, то формируется вектор ϵ , количество компонентов которого равно числу исходных веществ и продуктов. Параметр ϵ входит в вектор определяемых параметров $k' = k'(k, \epsilon)$.

Затем формируются матрицы $\left(\frac{\partial f_1}{\partial k'}\right)$, $\left(\frac{\partial f_1}{\partial y}\right)$, $\left(\frac{\partial f_2}{\partial k'}\right)$, $\left(\frac{\partial f_2}{\partial y}\right)$ – дифференцирование выражений систем f_1 и f_2 по k' , далее f_1 и f_2 по у командой «diff».

Далее организован аналитический счет матрицы U по формуле

$$U_{M_i} = \left(\frac{df_1}{dk'} \right) - \left(\frac{df_1}{dy'} \right) \cdot \left(\frac{df_2}{dy'} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{df_2}{dk'} \right)$$

и приведение ее к треугольному виду при помощи метода Гаусса.

Число базисных НПФ определяется как число независимых столбцов в матрице U . Это число меньше общего числа определяемых параметров. Существует ненулевая матрица A , зависящая только от k и ε такая, что $U \cdot A = 0$. Для этого формируется массив $\{0, \pm k, \pm(1 + \varepsilon)\}$ вариантов значений элементов отвечающих за массив определяемых параметров для столбцов матрицы A . Так число возможных комбинаций равно 3^N , где $N = s + n_1$ – количество столбцов матрицы U . Для перебора всевозможных комбинаций поместим варианты значений в одномерный массив, подставляя который в умножение матрицы U , будем ожидать формирования нулевого вектора-столбца. Чтобы перебрать все возможные варианты одномерного массива, будем вызывать элементы по индексу в тройке вариантов. Для первой комбинации получим индексы равные нулю, что даст тривиальное решение. Для второй комбинации мы получим последовательность индексов с единицей в конце, что даст ненулевую комбинацию. Проверив эту комбинацию на матрице U , перейдем к следующей комбинации и т.д. Индексы всегда будут формировать число в троичной системе счисления длины N . Переводя номер комбинации в троичную систему счисления, получим путь перебора всех возможных комбинаций из троек значений. Таким образом, построена матрица A , для которой выполнено условие $U \cdot A = 0$.

Тогда базис НПФ определяются как система независимых частных решений системы дифференциальных уравнений первого порядка $\left(\frac{d\phi}{dx} \right) A = 0$, где $\rho(k, \varepsilon)$ – система НПФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спивак С.И., Исмагилова А.С. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 451. № 3. С. 296-298.
2. Метод декомпозиции в анализе информативности кинетических изменений: свидетельство о государственной регистрации электронного ресурса / Пыжьянова Л.Р., Исмагилова А.С., Спивак С.И. // ФСИС (Роспатент) № 2015615252, дата рег. 14.05.2015.

ДЕКОМПОЗИЦИЯ СХЕМ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ РЕШЕНИИ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ

Исмагилова А.С., Спивак С.И.

*Нефтекамский филиал Башкирского государственного университета
452685 РБ г.Нефтекамск, ул.Тракторная,1, ismagilovaas@yandex.ru*

Ключевые слова: информативность, обратная задача, декомпозиция.

Общая теория анализа информативности основана на исследовании функциональных матриц Якоби – матриц частных производных от измеряемых переменных по искомым константам [1]. Но определение независимых нелинейных параметрических функций (НПФ) кинетических констант в аналитическом виде для реальных схем – задача алгоритмически трудная. Здесь речь идет об аналитических вычислениях с нелинейными выражениями. Таким образом, разработка методов декомпозиции и их автоматизация становятся самостоятельной проблемой.

Декомпозиция позволяет заменить решение исходной задачи решением серии меньших более простых задач, в сумме полностью характеризующих исходную задачу.

Развитие метода декомпозиции может основываться на теории стационарных реакций Хориути–Темкина [2]-[3], а именно на теоретико-графовом анализе маршрутов [4].

В [5] доказано, что механизм сложной химической реакции можно разделить на системы подмеханизмов, число которых равно числу базисных маршрутов. Базис НПФ исходной сложной системы реакций совпадает с объединением базисов НПФ подмеханизмов.

Система кинетических уравнений в стационарном режиме может быть представлена в виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial x'}{\partial t} = f_1(x', y, k'), \\ 0 = f_2(x', y, k'), \\ x'(0) = x'_0. \end{cases}$$

Алгоритм определения базиса НПФ с применением метода декомпозиции:

1) определение базиса маршрутов $\{M_i\}$ ($1 \leq i \leq p$) для механизма сложной химической реакции;

2) нахождение матрицы U_{M_i} вида

$$U = \left(\frac{\partial f_1}{\partial k'} \right) - \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)^{-1} \left(\frac{\partial f_2}{\partial k'} \right),$$

для каждой подсистемы, соответствующей базисному маршруту;

3) определение независимых столбцов в U_{M_i} , нахождение матрицы связи A_{M_i} , такой что $U \cdot A(k') = 0$; объединение матриц A_{M_i} исследуемых подсистем – выписывание матрицы связи A , соответствующей исходной системе;

4) решение дифференциальных уравнений в частных производных

$$\frac{\partial \rho}{\partial k'} \cdot A = 0,$$

соответствующих матрице связи A исходной схемы, независимые решения которой образуют базис НПФ.

Алгоритм определения базиса НПФ с применением метода декомпозиции реализован авторами в среде MathWorks MATLAB на языке программирования Matlab [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Спивак С.И., Горский В.Г. // Химическая физика. 1982. Т. 1. № 2. С. 237-243.
2. Хориути Дз. // Проблемы физ. химии. М.: Госхимиздат, 1959. С. 39-49.
3. Темкин М.И. // Лекции, прочитанные на первом симпозиуме Международного конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. С. 57-76.
4. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
5. Спивак С.И., Исмагилова А.С. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 451. № 3. С. 296-298.
6. Метод декомпозиции в анализе информативности кинетических измерений: свидетельство о государственной регистрации электронного ресурса / Пыжьянова Л.Р., Исмагилова А.С., Спивак С.И. // ФСИС (Роспатент) № 2015615252, дата рег. 14.05.2015.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Колесников А.В., Кисиленко П.Н., Ильин В.И.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл. д. 9, e-mail: artkoles@list.ru*

Ключевые слова: экология, электрофлотация, ионы цветных металлов, поверхностно-активные вещества.

Современное гальваническое производство является крупным потребителем воды, на разных этапах которого образуются большие объемы сточных вод различного состава: кислотные и щелочные сточные воды, содержащие цветные металлы – Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ; стоки содержащие минеральные соли и органические примеси (ПАВ различной природы, масла, СОЖ). [1]

Одним из перспективных направлений очистки промышленных сточных вод является электрофлотация (ЭФ). [2]

На рисунке 1 представлены данные характеризующие процесс извлечения гидроксида хрома в присутствии анионных ПАВ – додецилбензолсульфонат натрия (NaDBS), додецилсульфат натрия (NaDDS).

Условия эксперимента: Cr^{3+} 50 мг/л, АПАВ = 100 мг/л; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1$ г/л; $J_v = 0,4$ А/л; $\tau = 20$ мин.

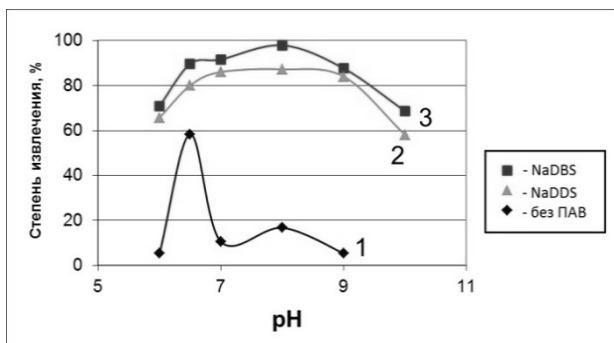


Рис. 1. Влияние анионных ПАВ на степень электрофлотационного извлечения

гидроксида хрома

В отсутствии ПАВ (кривая 1) при электрофлотации наибольшая степень извлечения гидроксида хрома наблюдается при $\text{pH}=6,5$ и составляет 58%. Согласно литературным данным [3], изоэлектрическая для суспензии гидроксида хрома (III) наблюдается при pH около 6,0. Смещение pH как в кислую, так и в щелочную область приводит к возрастанию заряда на поверхности дисперсной фазы и снижению адгезии газовых пузырьков.

Введение анионных ПАВ NaDDS (кривая 2) и NaDBS (кривая 3) в модельные растворы, как видно из представленных данных, приводит к повышению степени извлечения хрома (III) и расширению интервала pH . В присутствии анионных ПАВ в растворе формируются более крупные частицы дисперсной фазы, которые достаточно быстро поднимаются на поверхность в процессе электрофлотации с образованием устойчивого пенного слоя.

Достоинствами ЭФ метода являются высокая скорость очистки, возможность автоматизации процесса, отсутствие вторичных загрязнителей и низкие энергозатраты не выше $0,2-0,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ [2], производительность аппаратов от 1 (Рис. 2) до $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. (Рис. 3.)



Рис. 2. Очистные сооружения цеха нанесения гальванических покрытий, реализованные сотрудниками РХТУ им. Д.И.



Рис. 3. Очистные сооружения цеха нанесения гальванических покрытий, реализованные сотрудниками РХТУ им. Д.И.

Менделеева на заводе «Топаз», 2012 год Менделеева на заводе «Рубин», 2012 год
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.574.21.0110 от 20 октября 2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов; под ред. В.Н. Кудрявцева. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: «Глобус», 2002. – 352 с. (Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности»).
2. *Колесников А.В.* Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод. Обзор 1 часть / Колесников А.В., Бродский В.А., Кондратьева Е.С. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т.21. -№1. -С.54-61.
3. *Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А.* Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. – М.: Химия. – 2007. – 175 с.

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБОРУДОВАНИЯ

Лапшина С.В., Тупикина Е.М.

*ВПИ (филиал) ВолгГТУ,
Волжский, Волгоградской области, ул. Энгельса 42а, vtm@volpi.ru*

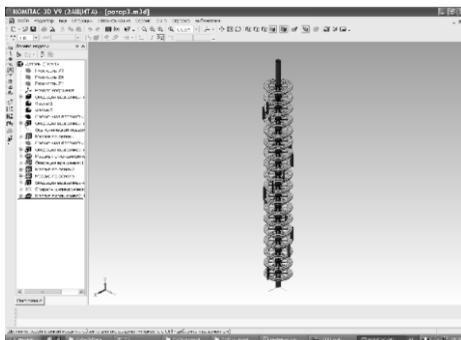
Ключевые слова: массообмен, теплопередача, параметры надежности.

Аппараты со свободно стекающей пленкой могут быть эффективно использованы как массообменные, и в ряде случаев для проведения газожидкостных реакций. Особо следует отметить перспективы применения роторно-пленочных аппаратов как теплообменников в процессах получения различных полимеров, обладающих высокой вязкостью [1].

Преимуществами рассмотренного пленочного аппарата является кратковременный контакт раствора с поверхностью нагрева и некоторый рост коэффициента теплопередачи. Недостатками пленочных аппаратов с подвижным ротором является их сравнительная небольшая производительность, сложность регулирования процесса при колебаниях давления греющего пара и начальной концентрации раствора, большая чувствительность к содержанию твердых частиц в выпариваемом растворе, наличие подвижных узлов требующих ухода и ремонта, а так же при их размещении необходимы большие производственные территории. Производительность пленочных аппаратов ограничена размерами ротора. Однако с увеличением диаметра и длины аппарата значительно усложняется балансировка ротора и обеспечения его соосного размещения в корпусе.

При проектировании роторно-пленочного испарителя особое место уделяется проведению прочностных расчетов, как наиболее сложных и трудоемких [2]. Для сокращения времени расчета и исключения влияния человеческого фактора разработана методика прочностного расчета основного элемента аппарата – ротора в среде САПР АРМ WinMachine. АРМ WinMachine – наукоемкий программный продукт, созданный на базе современных инженерных методик проектирования, численных методов механики и математики. Ротор аппарата представляет собой сложную конструкцию состоящую из вала, ступицы насаженной на вал, опоры и

непосредственно самих лопаток. Расчет сборочного элемента ротора производился при помощи метода конечных элементов (МКЭ). В нашей стране для реализации МКЭ разработана CAD/CAE система APM WinMachine, созданная в Научно – техническом центре «Автоматизированное проектирование машин» (НТЦ АПМ).



Для реализации расчета была создана 3D модель в САПР Компас, далее она импортирована в модуль APM Studio, где были представлены силы и места закрепления (рисунок 1) там же проведено разбиение модели на конечно-элементную сетку. После чего на расчет вал ротора отправлен в модуль APM Structure 3D.

Он позволяет рассчитать величины напряжений и деформаций в любой точке конструкции, как с учетом внешнего нагружения, так и с учетом собственного веса каждого элемента. Для имитации работы конструкции были приложены нагрузки от ступицы, опоры и лопаток, учитывалось влияние рабочей среды на элементы конструкции.

Результаты расчетов с помощью специального визуализатора представляются в цветовой гамме, в виде изолиний или форме эпюр напряжений, моментов, сил, деформаций, что существенно облегчает анализ полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айништейн, В.Г, М.К. Захаров, Г.А. Носов. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии, кн.1 /. – М.: Химия,2002. – 763 с.
2. «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов /И. И. Поникаров, О. А. Перельгин, В. Н. Доронин, М. Г. Гайнуллин. – М.: Машиностроение, 1989. – 368 с: ил.

ОРГАНИЗАЦИОННО-ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ РЕСУРСОЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ЦЕПИ ПОСТАВОК ПРЕДПРИЯТИЯ ПО ПРОИЗВОДСТВУ СТАЛЕФИБРОБЕТОНА

Лукашова А.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,
Москва, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9
e-mail: alexs.223@yandex.ru*

Ключевые слова: рециклинг, сталефибробетон, отходы, цепь поставок, бетон, стальная фибра, ресурсоэнергосбережение.

Вопрос сырьевого обеспечения за счет привлечения отходов производства, а также применение принципов логистики ресурсоэнергосбережения становятся все более актуальными для предприятий бетонной промышленности России.

В мировом производстве строительных конструкций все более широко применяется сталефибробетон – бетон, армированный отрезками стальных волокон (фибрами), являющийся, по сути, разновидностью железобетона. Сталефибробетон (СФБ) изготавливается из мелкозернистого или тяжелого бетона, в котором в качестве арматуры используются стальные фибры, равномерно распределенные по объему бетона.

Сталефибробетон обладает набором специфических свойств, существенно превосходящих свойства обычного бетона, и в мировой практике занимает значительную долю (12-15%) в общем объеме используемого бетона. При этом сталефибробетон не следует считать модификацией обычного бетона, так как это новый материал, обладающий соответствующими качественными и количественными свойствами, которые сложно задавать в процессе изготовления.

В данной работе предлагается рассмотреть проект создания организационно-функциональной структуры «зелёной» цепи поставок предприятия по производству сталефибробетона, включающей рециклинг отходов бетона.

Рециклинг позволяет более рационально использовать невозполнимые природные ресурсы и минимизировать экологический ущерб от производственной деятельности. Исключительное преимущество переработки перед утилизацией и повторным использо-

ванием состоит в том, что процесс переработки не ухудшает свойства используемых материалов.

В производстве СФБ переработка отходов является важным процессом, в результате чего снижаются потери при транспортировании, хранении и производстве СФБ.

Современное оборудование для приготовления и транспортировки цементных растворов нуждается в профессиональном обслуживании и, в первую очередь, в отмывании его от остатков цемента после эксплуатации. После выгрузки бетона миксеры автобетоносмесителей промываются, чтобы избежать налипания бетона на стенки. Смесительный барабан некоторое время вращается, потом вода с остатками щебня, песка и цемента сливается в организованный шламонакопитель и затем передается на захоронение специализированному предприятию. В год на предприятии образуется 1195,2 тонн отходов от очистки миксеров автобетоносмесителей.

Согласно Приказу Минприроды России от 02.12.2002 № 786 «Об утверждении федерального классификационного каталога отходов» отходы бетонной смеси с содержанием пыли менее 30% относятся к V классу опасности и хранятся в металлических контейнерах с крышкой на асфальтированных площадках, контролируются визуальным наблюдением за состоянием и герметичностью тары.

При обычном способе утилизации данных отходов безвозвратно теряются значительные площади земель, наносится вред окружающей природной среде. Оптимальным современным решением проблемы утилизации жидких отходов, образующихся от промывки автобетоносмесителей, является использование технологии рециклинга бетона. В установке рециклинга осуществляется разделение бетона на твердые составляющие (песок, щебень и фибра) и цементное молоко (вода с мелкими частицами), что позволяет возвращать все отходы, получившиеся в процессе мойки в производственный цикл, не нанося вред окружающей среде. Выгрузка остаточной бетонной смеси осуществляется в приемный бункер установки. Далее, шнековой подачей смесь продвигается по моечной системе, очищаясь при этом встречным потоком чистой воды. Лёгкие составляющие бетонной смеси вымываются водой, а более тяжёлые частицы (щебёночно-песчаная смесь) оседают на дне бунке-

ра и при помощи шнека выгружаются в специально подготовленный отсек.

Таким образом, переработка строительных отходов, создание системы рециклинга становится перспективным высокорентабельным производством, решающим важнейшую экологическую и экономическую задачу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешалкин В.П., Бутусов О.Б., Галаев А.Б. Основные концепции «зеленой» логистики, Основные направления повышения ресурсоэнергоэффективности и экологического безопасности газотранспортных систем: Сб. тр. Научно-практич. семинара в рамках XXVI Междунар. Чугаевской конф., 9 октября 2014 г., ООО «Газпром трансгаз Казань» – М.: , 2014

2. Пухаренко Ю.В., Голубев В.Ю. Высокопрочный сталефибробетон. // Журнал ПРОМЫШЛЕННОЕ И ГРАЖДАНСКОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО Издательство: ООО "Издательство ПГС" (Москва, 2007)

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНА

Майлин М.В., Киргина М.В.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634063, e-mail: maylin_max@mail.ru*

Ключевые слова: гидродинамика, бензин, смешение, насадка.

Нефтеперерабатывающий завод – крупное индустриальное предприятие, основной целью которого является производство топлива различного применения, масел и сырья для нефтехимии. Наиболее значимой статьей затрат любого НПЗ является расходы на энергоресурсы: электроэнергию, водяной пар, оборотную воду и т.д. В связи с этим энергосбережение и ресурсоэффективность – основной приоритет модернизации и развития всего нефтеперерабатывающего комплекса России.

Сегодня в мире производство высокооктанового бензина достигает 1 млрд. тонн в год. В России, на Омский НПЗ приходится около половины всего производимого высокооктанового бензина. При этом завершающим этапом при производстве бензина на любом НПЗ является компаундирование – процесс смешения углеводородных потоков и антидетонационных присадок. Однако при смешении углеводородных потоков не учитывается гидродинамика движения потоков, что отражается на дополнительных затратах предприятия. Так, к примеру, для полного растворения вовлекаемого в процесс компаундирования толуольного концентрата необходимо перемешивание конечной смеси в пределах 3-4 часов. А сопоставив это с объемами производства бензина, не сложно подсчитать, что затрачиваемая на перемешивание электроэнергия добавляет не малую долю в формировании стоимости конечной продукции.

Для решения данной проблемы с помощью программного комплекса FlowVision нами был произведен расчет гидродинамики смешения углеводородных потоков с графическим представлением распределения концентрации толуола.

Исходя из регламента Омского НПЗ [1], определены расходы потоков и скорости в трубопроводе для дальнейшего расчета. Из

данных хроматографического анализа получены покомпонентные составы всех потоков. Для всех индивидуальных углеводов были рассчитаны следующие физико-химические свойства: молекулярная масса, вязкость, плотность и удельная теплоемкость. Далее, все углеводороды были агрегированы по схожести их свойств в 54 группы.

Из данных регламента Омского НПЗ, с помощью программного комплекса Abaqus была создана модель финального трубопровода смешения с подачей одновременно 5 потоков. При расчете гидродинамики установлено, что толуол в конечном трубопроводе не распределен равномерно, что и требует дополнительного перемешивания (рис. 1).

Для полного исключения перемешивания нами были разработаны насадки 2 типов с небольшими гидравлическими сопротивлениями. Первая насадка более проста и представляет собой гофрированные отверстия, которые расположены перпендикулярно по разные стороны насадки. Вторая насадка является спиралевидной, что усложняет ее изготовление.

Было установлено, что для полного распределения толуола по объему необходимо применить 3 гофрированных насадки более простого типа или одну спиралевидную насадку (рис. 2, 3).

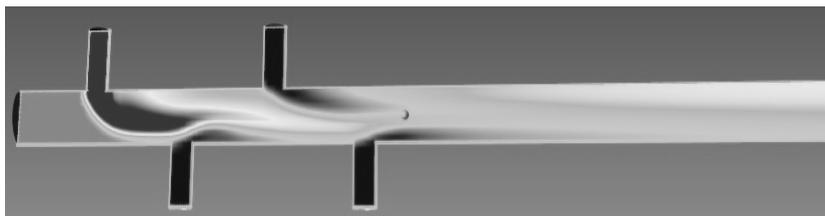


Рис. 1. Распределение концентрации толуола по сечению трубы



Рис. 2. Распределения концентрации толуола по сечению трубы с применением 3 гофрированных насадок

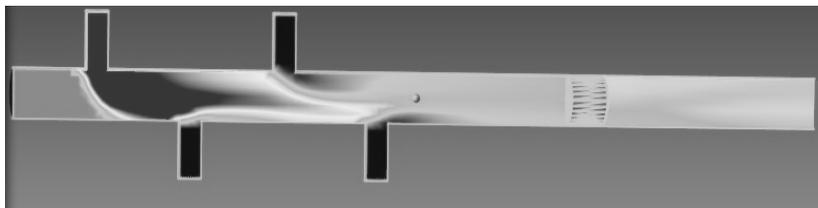


Рис. 3. Распределения концентрации толуола по сечению трубы с применением 1 спиралевидной насадки.

Таким образом, при применении любого из двух типов насадок полностью исключается необходимость дополнительного перемешивания бензина в конечном резервуаре. При этом, при средней мощности циркуляционных насосов 100 кВт и производстве бензина порядка 4-5 тыс. тонн в сутки экономия может составить свыше 5 миллионов рублей в год.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постоянный технологический регламент АССБ и насосной титул 131 ТСБ-1Товарного производства ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ» от 25.08.2009 года.

МЕТОДОЛОГИЯ КОМПЬЮТЕРНОЙ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СЛЕДА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Макарова А.С., Тарасова Н.П.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. д.9, e-mail: annmakarova@mail.ru*

Ключевые слова: экологический след, химические вещества, моделирование, окружающая среда.

Интегральные оценки, часто используются для многофакторной оценки воздействия на окружающую среду [1]. Одним из наиболее распространенных показателей экологической нагрузки, который используется в глобальных оценках антропогенного действия, является величина экологического следа [2] – важнейшая составляющая расчёта границ антропогенного воздействия на окружающую среду в самых различных сферах [3]. Ведется разработка методик численной оценки экологического следа химических веществ (chemical footprint, ChF). В ряде работ ChF предлагается определять с учетом общей массы чрезвычайно опасных химических веществ, содержащихся в составе производимой компанией продукции и/или используемых компанией в ходе осуществления производственной деятельности. Недостаток подобных подходов обусловлен тем, что экологический след в своем первоначальном значении всегда соотносился с размерами территории, на которую осуществляется воздействие, поэтому в данной работе за основу было взято определение ChF, основанное на теории экологического пространства: «Экологический след – это количественная мера, описывающая экологическое пространство, необходимое для разбавления химического загрязнения, обусловленного деятельностью человека, до уровня ниже заданных граничных условий». ChF предполагает вычислять по формуле:

$$ChF = \max \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{V_a^i}{V_a^{sis}}; \sum_{i=1}^n \frac{V_b^i}{V_b^{sis}}; \sum_{i=1}^n \frac{M_{\Pi}^i}{M_{\Pi}^{sis}} \right\}$$

где: V_a^i – объем воздуха, требующегося для разбавления до безопасных концентраций выбрасываемого в атмосферу i -го химического вещества; V_a^{sis} – имеющийся в системе объем воздуха; V_b^i –

объем воды, требующейся для разбавления сбрасываемого в водоем i -го химического вещества до безопасных концентраций; V_b^{sis} – запас воды в системе; M_n^i – требующийся для разбавления объем почвы; M_n^{sis} – объем имеющейся почвы.

При этом V_a^i предлагается рассчитывать как:

$$V_a^i = M_a^i \times FF_a^i / (Lim_a^i \times 10^{-3}),$$

где: M_a^i – масса выброса в атмосферу i -го вещества в сутки (кг/сут); FF_a^i – фактор, характеризующий поведение i -го вещества в атмосфере (сут.); Lim_a^i – предельно-допустимая концентрация i -го вещества в воздухе (мг/м³).

V_b^i рассчитывается как:

$$V_b^i = M_b^i \times FF_b^i / (Lim_b^i \times 10^{-3}),$$

где: M_b^i – масса сброса i -го вещества в водные объекты в сутки (кг/сут); FF_b^i – фактор, характеризующий поведение i -го вещества в водном объекте (сут); Lim_b^i – предельно-допустимая концентрация i -го вещества в воде (мг/л).

M_n^i рассчитывается как:

$$M_n^i = M_{отх}^i \times FF_n^i / (Lim_n^i \times 10^{-3}),$$

где: $M_{отх}^i$ – масса i -го вещества содержащегося в отходах производства или потребления, образующихся в сутки (кг/сут.); FF_n^i – фактор, характеризующий поведение i -го вещества в почве (сут.); Lim_n^i – предельно-допустимая концентрация i -го вещества в почве (мг/кг).

FF это фактор, учитывающий миграцию, трансформацию и персистентность химических веществ в окружающей среде, в том числе их способность к биоразложению и биodeградации. FF равен характерному для оцениваемого компонента окружающей среды времени пребывания (в сутках) химического вещества. Чем больше FF, тем дольше химическое вещество остается в рассматриваемом компоненте окружающей среды. FF также зависит от физико-химических свойств вещества. FF вычисляется путем решения системы уравнений материального баланса.

Необходимо отметить, что в случае одновременного присутствия нескольких химических веществ, их экологический след складывается, что автоматически подразумевает действие принципа аддитивности в отношении любых веществ. Применительно к

российскому законодательству такой подход, согласно [4], не всегда верен. Допущение об аддитивности и усреднение оценки при проведении оценки для большого количества химических веществ может считаться приемлемым [5] (в РФ аддитивный подход применяется при классификации опасности смесевой продукции по ГОСТ 32425-2013). Однако, большой объем вычислений при учете находящихся в обращении сотен химических веществ, требует использования современных программ и вычислительной техники, которые успешно зарекомендовали себя в сходных задачах [6,7].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 15-17-30016.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бутусов О.Б., Мешалкин В.П.* Эколого-экономическая оценка воздействия металлургического комбината на природную среду полярного региона//Север и рынок: формирование экономического порядка: научно-информационный журнал. 2014, 3, 114.
2. *Wackernagel M, Rees W.* Our ecological footprint: Reducing human impact on the earth. – Philadelphia: New Society Publishers, 1996,160 p.
3. *Тарасова Н.П., Макарова А.С.* Оценка уровня химического загрязнения в контексте планетарных границ//Известия АН. Серия химическая, 2016, 5.
4. Гигиенические нормативы. Химические факторы окружающей среды. под ред. Ю. А. Рахманина и др., НПО «Профессионал», Санкт-Петербург, 2014, 908 с.
5. *D. De Zwart, L. Posthuma*//*Environ. Toxicol. Chem.*, 2005, 24 (10), p. 2665.
6. *Кантюков Р.А.* и др.. Автоматизированная система мониторинга состояния окружающей среды//Хим. пром-сть сегодня, 2015, 3, 25.
7. *Быков, Е.Д.* и др. Комплексная методология разработки ресурсоэнергосберегающих экологически безопасных технологий переработки промышленных отходов на основе принципов «зеленой» логистики // Энциклопедия инженера-химика, 2009, 2, 29.

КОМБИНИРОВАНИЕ РАЗНООБРАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ПРОИЗВОДСТВ

Мешалкин В.П.^а, Панарин В.М.^б, Горюнкова А.А.^б, Гришаков К.В.^б

^аРоссийский химико-технологический университет (РХТУ) имени Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9, e-mail: clogist@muctr.ru

^бФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», 300012, Тула, проспект Ленина, 92, anna_ziukova@rambler.ru

Ключевые слова: химико-технологическая схема, химическое сырье, химико-технологический процесс.

Комплексная переработка в ХТС сырья и энергии. Включая новые виды сырья (уголь, сланцы, водород, метанол и др.) и энергии (водород, ядерные реакторы и др.), может быть достигнута (благодаря комбинированию различных ХТП и ХТС) применительно к наличию компонентов в данном источнике (залежах) сырья. Разработка методов комплексного использования сырья и энергии на основе комбинирования различных ХТП и ХТС. Как правило, должна иметь межотраслевой характер.

Значительная экономия ТЭР во многом связана с комбинированием типовых технологических установок. Например, объединение установок электрообессоливания и первичной переработки нефти, риформинга бензиновых фракций, гидроочистки дизельных и керосиновых фракций, газофракционирование в одной комбинированной установке типа ЛК-6у позволяет снизить расход топлива на 15%, электроэнергии – на 22%, воды оборотной – на 36% по сравнению с переработкой аналогичного количества нефти на отдельно расположенных установках.

Комбинирование крупных химических производств в составе комбинатов или производственных объединений также позволяет лучше использовать ТЭР и сочетать энергопотребляющие и энерговыделяющие производства. Не случайно, что удельный расход ТЭР на некоторых комбинированных предприятиях ниже, чем на ряде многопродуктовых предприятий аналогичного профиля.

Особенно важным следствием комбинирования, приводящим к заметному снижению расхода ТЭР, является сокращение количества стадий переработки исходного сырья в конечную продукцию,

что особенно эффективно в ХТП, имеющих сложные подсистемы межэтаночного разделения продуктов реакции.

Так, переход на одностадийное дегидрирование бутана в дивинил обеспечивает экономию, по крайней мере, половины ТЭР, требуемых на осуществление двух стадийного процесса. Прямое окисление этилена в ацетальдегид обеспечивает снижение энергозатрат примерно на 17% по сравнению с двухстадийным методом получения ацетальдегида этилена через стадию получения этилового спирта [1].

Комбинирование аппаратов для экзо- и эндотермических процессов позволяет создавать комбинированные ХТС с энергетически компенсированной конверсией при минимальном числе стадий производства. Одним из примеров такого комбинирования может служить использование теплоты гелия, рециркулирующего через атомный реактор, для проведения эндотермического процесса производства синтез-газов или восстановительных газов для металлургии. Одним из направлений рационального использования энергии различных видов является создание комбинированных энерготехнологических установок.

Комбинирование процессов термической подготовки топлива и выработки ценных химических продуктов с производством электрической энергии создает определенные связи между электрической и технологической частями установки и взаимное влияние их параметров.

Происходящие в установке термохимические и термодинамические процессы превращения одного вида энергии в другой заканчиваются при наступлении термодинамического равновесия рассматриваемой системы, определяемого вторым законом термодинамики. Количество превращаемой энергии определяется величиной максимально возможной работы, или эксергией, участвующих в процессах тел. Путем составления эксергетических установок легко установить место и величину каждой потери, вызванной необратимостью того или иного процесса.

Материальный, тепловой и эксергетический балансы установки пиролиза мазутов показывают, что тепловые и эксергетические потери отличаются незначительно (соответственно 3,9 и 5,8%). Это объясняется тем, что в процессе пиролиза в основном происходят

химические превращения, лишь примерно 15% химической энергии мазута превращается в тепловую ($t = 1140^\circ$).

Для осуществления процесса пиролиза 1т мазута в этой установке требуется более 0,6т перегретого пара. Кроме того, водяной пар требуется и для регенерации жидкофазных поглотителей в системах сероочистки и отделения жидкой фракции. Общее количество расходуемого на технологические потребности установки пиролиза водяного пара достигает 1,8т на 1т парализуемого мазута.

Вместе с тем в процессе пиролиза выделяется значительное количество высокопотенциальной теплоты с коксом и дымовыми газами регенератора, температура которых достигает $1000-1140^\circ\text{C}$. При комбинировании с энергетической установкой это тепло можно использовать для выработки необходимого количества технологического пара. Если учесть также возможность паро-газовой смеси и водяного пара, то общее количество утилизируемого тепла технологической части может превышать 30% теплоты сгорания расходуемого топлива.

В схеме энерготехнологического паротурбинного блока с турбиной очищенные от сернистых соединений газ пиролиза и водяной пар, а также твердые частицы кокса, содержащиеся в дымовых газах регенератора, сжигаются в топке парогенератора энергоблока. Пар на технологические потребности отводится из отборов турбины. Теплота технологических газов используется для подогрева питательной воды [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешалкин В.П. Основы теории ресурсосберегающих интегрированных химико-технологических систем / В.П. Мешалкин, Л.Л. Товаржнянский, П.А. Капустенко. – Харьков: «НТУ-ХПИ», 2006. – 412 с., ил/
2. Оптимальные ресурсосберегающие теплообменные системы нефтеперерабатывающих производств/ С.М. Алдошин [и др.] – М.: Изд-во ТулГУ, 2006. – 100 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАЗИСЛУЧАЙНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ СОБОЛЯ ПРИ ПОИСКЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: imitrichev@muctr.ru*

Ключевые слова: последовательности Соболя, кинетические параметры, генератор квазислучайных чисел.

Поиск кинетических параметров – важный этап создания математической модели химической реакции. Как правило, он связан с применением процедур численной оптимизации, причем из-за большого количества параметра поиск глобального наилучшего решения сильно осложнен. Azadi и др. [1] для улучшения нахождения глобального оптимума при поиске кинетических параметров предложили использовать процедуру, состоящую из двух этапов – глобальный поиск в точках, полученных с помощью квазислучайных последовательностей Соболя (ЛПТ-последовательностей) и локальный поиск в области наилучшей точки. Первый этап значительно ускоряет нахождение глобального экстремума.

Квазислучайные последовательности – есть равномерно распределенные последовательности чисел с наилучшей по порядку асимптотикой [2]. При заполнении многомерного куба точками использование таких последовательностей приводят к тому, что заполнение происходит наиболее равномерно, а значит, уменьшается возможность того, что некоторые области пространства поиска на этом этапе останутся неисследованными.

Мы ранее успешно использовали генетический алгоритм (ГА) для поиска кинетических параметров каталитических реакций [3]. В данной работе для повышения вероятности нахождения глобального наилучшего набора параметров мы предлагаем использовать квазислучайные последовательности Соболя как для генерации начальных, стартовых, точек, так и случайных точек в процессе поиска.

Общая стратегия поиска такова (рис. 1):

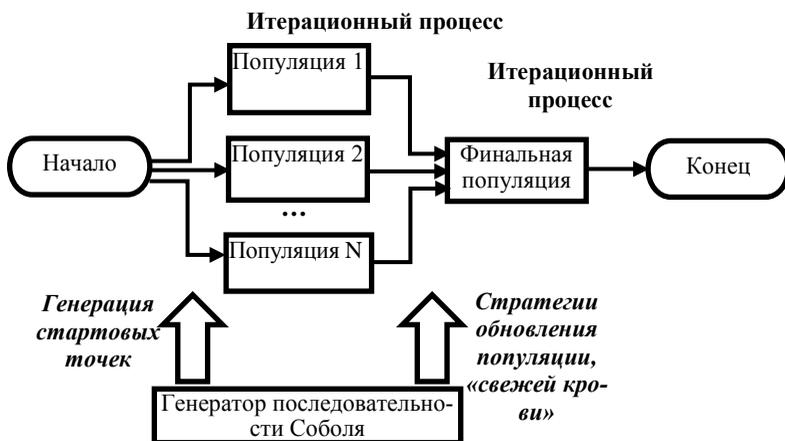


Рис. 1. Стратегия поиска кинетических параметров

1) генерируются стартовые точки ГА с использованием одной последовательности Соболя, при этом создается несколько независимых популяций по N особей;

2) запускается эволюционный поиск оптимального набора кинетических параметров в каждой популяции как задача минимизации суммы квадратов отклонений результатов вычислений на модели от экспериментальных значений;

В случае если улучшение целевой функции не происходит в течение заданного числа итераций (5-10), или суммарное расстояние между всеми особями по заданной метрике меньше предельно допустимого, применяется стратегия свежей крови, или стратегия обновления популяции, соответственно [4]. При создании случайных точек (особей ГА) вновь используется та же последовательность Соболя, что и ранее. Это повышает вероятность нахождения глобального экстремума, поскольку общее число исследованных точек из ЛПТ-последовательности многократно возрастает.

3) эволюция отдельной популяции останавливается, когда в течение значительного количества итераций (50-100 поколений ГА) не происходит улучшения целевой функции;

4) по окончании процесса поиска для всех популяций, выбирается N наилучших особей из всех популяций, и проводится финальный поиск с одной популяцией.

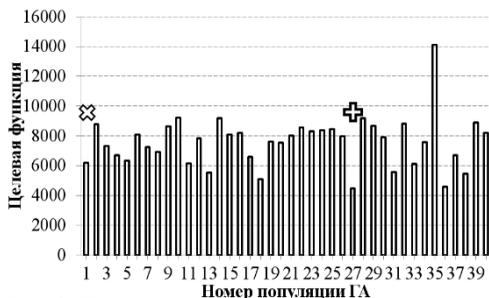


Рис. 2. Наилучшие стартовые значения целевой функции для 40 популяций ГА. x – популяция, давшая итоговый лучший результат, + – популяция с наилучшей стартовой точкой.

Стратегия (рис. 1) была применена для поиска кинетических параметров реакции $\text{NO}+\text{CO}$ на платиновом катализаторе. Всего было создано 150 начальных популяций по 16 особей (или, 2400 точек из последовательности Соболя). Наилучшее приближение для глобального оптимума было найдено в популяции 1 из 150, хотя наилучшую стартовую точку содержала популяция 27 (рис. 2).

При использовании подхода Azadi и др. [1] область глобального оптимума не была бы исследована, что показывает преимущество нашего подхода.

Итак, в данной работе мы сообщаем об усовершенствовании подходов [1,3] для повышения вероятности нахождения глобального экстремума при поиске кинетических параметров кинетических реакций. Эффективность стратегии показана на примере поиска кинетических параметров реакции $\text{NO}+\text{CO}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-07-00960.

ЛИТЕРАТУРА

1. Azadi P. et al. Microkinetic Modeling of the Fischer–Tropsch Synthesis over Cobalt Catalysts //ChemCatChem. – 2015. – V. 7. – I. 1. – P. 137-143.
2. Орлов В.А., Рейзлин В.И. Новое семейство квазислучайных последовательностей //Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – №. 2.
3. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Построение термодинамически непротиворечивых поверхностных микрокинетических механизмов //Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – №. 1 (150).
4. Дударов С.П. Математические основы генетических алгоритмов: учеб. пособие / С. П. Дударов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 56 с.

РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРТНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ОТКАЗОВ И АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Михайлова П.Г., Егоров А.Ф., Бурьянов Д.М.

*ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева,
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, e-mail: mpavla@yandex.ru*

Ключевые слова: диагностика аварийных ситуаций, диагностика отказов, формула Байеса, экспертная система.

Для предотвращения возникновения и своевременной локализации аварий на опасных производственных объектах перспективно использование новых информационных технологий на основе создания интеллектуальных систем поддержки принятия решений. Одним из элементов данных систем являются экспертные системы (ЭС), которые включают в себя знания специалистов и опыт эксплуатации химически опасных объектов, и позволяют формировать рекомендации для различных лиц, принимающих решения по управлению безопасностью.

В данной статье представлены результаты разработки ЭС для диагностики отказов и аварийных ситуаций установки каталитического крекинга, состоящей из трех секций: гидроочистки сырья (секция 100); каталитического крекинга и ректификации (секция 200), абсорбции и газофракционирования (секция 300).

Для разработки ЭС был проведен анализ возможных отказов и аварийных ситуаций данных секций. В результате для секции 100 выявлено 18 возможных первичных отказов, которые могут привести к возникновению 12 аварийных ситуаций. Для секции 200 – 15 отказов и 7 ситуаций. Для секции 300 – 12 отказов и 4 ситуации.

Наиболее опасной является секция 200, основные опасности которой связаны с нарушением технологических процессов: повышением температуры в реакторе и регенераторе, повышением давления в системе «газоводоотделитель – колонна – реактор», переполнением газоводоотделителя или падением уровня в нём. Эти нарушения являются возможными аварийными ситуациями. Причинами нарушений являются отказы работы оборудования либо регулирующих устройств (проскок воздуха, остановка вентиляторов,

нарушение работы насосов) или отказы, связанные с технологией регенерации катализатора. В результате выявлены типовые аварийные ситуации, которые могут привести к таким факторам риска, как разлив нефтепродуктов, образование взрывоопасного облака, пожар, взрыв на территории установки с возможным последующим распространением на соседние секции.

На основе проведенного анализа установки каталитического крекинга, как источника опасности, в настоящей работе проведена диагностика отказов и аварийных ситуаций с использованием одного из методов технической диагностики – методе с использованием формулы Байеса, суть которого заключается в расчете вероятности диагнозов (исходов, гипотез, состояний) при реализации определенного комплекса признаков этого диагноза (состояния) и выборе диагноза с наибольшей вероятностью.

В данной работе в качестве возможных диагнозов, выступают аварийные ситуации, а в качестве признаков – причины возникновения этих ситуаций. Для каждой из секций составлены диагностические матрицы, в которых вероятности реализации признаков (отказов) взяты из плана ликвидации аварийных ситуаций установки каталитического крекинга и литературных источников [1]. Эти матрицы использованы для реализации базы знаний в экспертной системе. В качестве инструмента разработки ЭС диагностики отказов и аварийных ситуаций была выбрана оболочка «Малая Экспертная Система» [2], которая является свободно распространяемой и реализует байесовскую систему логического вывода. Для каждой из секций на основе диагностических матриц сформированы и реализованы базы знаний. Таким образом, разработана ЭС диагностики отказов и аварийных ситуаций установки каталитического крекинга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Задачи и примеры анализа риска, оценки последствий аварий и негативных воздействий химически опасных объектов: учеб. пособие / Т. В. Савицкая, А. Ф. Егоров, П. Г. Михайлова, С. А. Лёвушкина – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 312 с.
2. Малая экспертная система 2.0 // Портал искусственного интеллекта [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.aiportal.ru/downloads/expert-systems/mini_es_2_0.html

ПОВЫШЕНИЕ ВЫХОДА ТОЛУОЛА В КОМПЛЕКСАХ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Назарюк В.В., Дюсембаева А.А.

ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского»,
644123, г. Омск, ул. Конева 12, кв.16, v.v.nazarjuk@chemomsu.ru

Ключевые слова: толуол, каталитический риформинг, гидродеалкилирование.

Современные тенденции в нефтепереработке требуют ужесточения требований по содержанию бензола в товарных бензинах. Риформат для большинства российских НПЗ – основной базовый компонент высокооктановых бензинов [1]. Содержание в риформате бензола может значительно превышать евро-стандарты. Для многократного разбавления риформатов до минимального содержания в них бензола на заводах нет достаточного количества ароматических высокооктановых компонентов [2].

В рамках настоящей работы рассмотрена возможность увеличения выхода толуола на типовой установке КПА. В качестве варианта модернизации предложено исключение блока термического гидродеалкилирования (ТГДА). На начальном этапе в среде UniSim Design была смоделирована базовая схема блоков алкилирования и фракционирования (рис. 1). Погрешность моделирования по материальным потокам составила 0,0 %, по тепловым потокам – 5,0 %. При исключении из модели блока ТГДА сравнительный расчёт показал, что содержание бензола в сырье секции фракционирования снижается на 10%, при этом содержание толуола увеличивается на 7%. Для обеспечения загрузки секции фракционирования при отсутствии бензольного концентрата с блока ТГДА рекомендуется увеличить расход экстракта на 10%.

Существенным плюсом остановки блока ТГДА является снижение энергопотребления на 3%.

Однако реализация этой схемы модернизации возможна только в летний период года. Эксплуатация секции фракционирования по данной схеме в зимний период года не целесообразна, т.к. приведет к риску остановки и простоя секции из-за забивания оборудования бензолом, температура кристаллизации которого составляет 5,5°C.

Как показал анализ технологического режима работы установок, для достижения регламентных норм по толуолу потребуется его

доохлаждение после колонны фракционирования толуола. В качестве вспомогательного оборудования рекомендуется установка кожухотрубчатого теплообменника с водяным охлаждением.

Таким образом, моделирование установки КПА без блока ТГДА показало принципиальную возможность реализации данного подхода для увеличения выхода толуола.

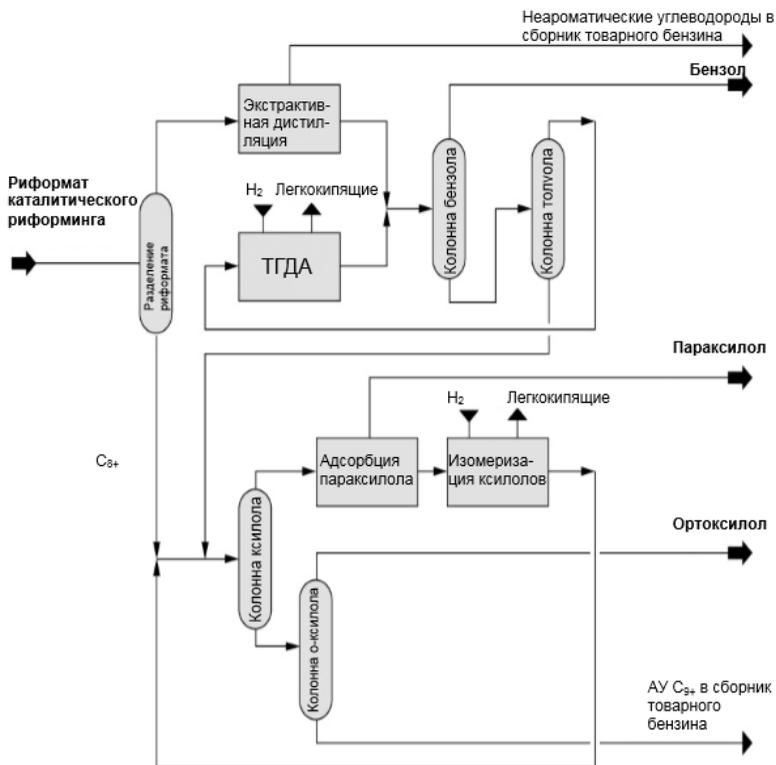


Рис. 1. Типичная схема комплекса получения ароматических углеводородов из риформата

ЛИТЕРАТУРА

1. Марьшев В.Б., Можайко В.Н., Сорокин И.И. Удаление бензола из продуктов риформинга. Катализатор и процесс гидроизомеризации бензола // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. №9. С. 9–10.
2. Миримянян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А., Марьшев В.Б., Боруцкий П.Н., Можайко В.Н. О снижении содержания бензола в бензинах и риформатах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №8. С. 11–14.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВОМ ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

Окаш Д.Э.Я., Ключин А.Ю., Богатиков В.Н.

*Тверской государственный технический университет,
наб. Аф. Никитина, 22, г. Тверь, 170026, Россия, e-mail: common@tstu.ver.ru.*

Ключевые слова: твердая лекарственная форма; управление; производство; распределение нагрузок; маршрутизация.

Технологический процесс производства твердых лекарственных форм (ТЛФ) состоит из следующих операций: взвешивание исходного материала; приготовление связующего; смешивание исходной массы со связующим; влажного гранулирования; сушки; сухого гранулирования; опудривания; таблетирования; фасовки и упаковки. Производство ТЛФ является представителем типового, сложного процесса химической технологии, одной из характерных черт которого, как объекта управления, является наличие большой размерности задачи управления, наличием отказов оборудования [1,2,3,4].

Задача оптимального управления производством ТЛФ состоит в минимизации основных технологических составляющих затрат на планируемом периоде при ограничении на производительность. В качестве таких составляющих были взяты затраты, имеющие наибольший вес в себестоимости продукции. В данном случае это затраты на электроэнергию.

Управляющие воздействия можно разделить на три группы. К первой группе относятся – распределение нагрузок на линии. При этом используется обобщённые нечётко-определённые модели аппаратов. В качестве критерия оптимума задач первого уровня целесообразно использовать нечёткую оценку потерь энергетических составляющих затрат от эффективностных и функциональных отказов. Общие потери цеха от эффективностных отказов за планируемый промежуток времени T (в частном случае – квартал) будут определяться:

$$J_1 = \sum_j \left\{ \int_{t_0}^{\tau_{j,j}} S_j(t) \bar{C} [(t - \tau_{j,o}), S_j(t)] dt + \right. \\ \left. + \sum_{k=1}^k \int_{\tau_{j,k}}^{\tau_{j,k-1}} S_j(t) \bar{C} [(t - \tau_{j,k}), S_j(t)] dt + \right.$$

$$\int_{\tau_{j,k}}^{\tau_{j,k+1}+T} S_j(t) \bar{C} [(t - \tau_{j,k}), S_j(t)] dt \quad (1)$$

Здесь τ_{j0} – момент времени, соответствующий последнему ремонту j – той линии до начала текущего интервала планирования; t_0 – начало текущего интервала планирования; k_j – число остановок j -той линии на ремонт в течение интервала T ; $\bar{C}[(t - \tau_{j,k}), S_j(t)]$ – нечётко-определённая функция удельных энергетических затрат (руб. кг). С другой стороны, потери, возникающие в результате функциональных отказов производственной линии на отрезке времени T , определяются как сумма ожидаемых затрат на проведение всех ремонтных работ за это время:

$$J_2 = \sum_j \left[A + C^* \sum_{k=1}^{k_j} F(\tau_{j,k} - \tau_{j,k-1}) \right] \quad (2)$$

A – минимально-возможные затраты на проведение ремонта линии (например, затраты на профилактический ремонт в случае, когда производственной линии находится в хорошем состоянии); $A+C^*$ – полные затраты на ремонт при возникновении функционального отказа на линии; $F(\Delta t)$ – нечётко-определённая функция изменения индекса безопасности по истечении времени после последнего ремонта линии. Общая задача оптимизации на первом уровне иерархии формулируется следующим образом: необходимо определить такую совокупность управляющих воздействия $S_j(t)$ и $\tau_{j\xi}$ (для всех j) на протяжении планируемого периода T , чтобы

$$J = J_1 + J_2 \rightarrow \min \quad (3)$$

и соблюдались ограничения на выработку продукта (4), предельную нагрузку каждого аппарата (5) и несовпадение моментов останова различных линий на ремонт (6)

$$\sum_j \int_0^T S_j(t) dt \geq B_{min} \quad (4)$$

$$0 \leq S_j(t) \leq S_{max} \quad (5)$$

$$\bigcap_j M_j = \emptyset, \text{ где } M_j = \{m : (\tau_{j\bar{\xi}} \leq m \leq \tau_{j\bar{\xi}} + \Delta\tau_{\text{ост}}), m \in \mathbf{R}; \forall \bar{\xi}\} \quad (6)$$

$V_{\text{пл}}$ - планируемая выработка за время; S_{max} - предельно-возможная нагрузка на линию; $\Delta\tau_{\text{ост}}$ - средняя продолжительность ремонта линии.

Задачей второго уровня является задача о маршрутизации. Эта задача решается на уменьшенном интервале планирования. Определяется – какой из аппаратов трёх линий выгоднее назначить исполнителем данной операции. В работе предлагается решение данной задачи на основе метода динамического программирования. В задаче второго уровня минимизируются энергетические затраты, необходимые для выпуска единицы продукции, на протяжении планируемого периода T .

На третьем уровне решается задача реализации режимов работы, сформированных на первом и втором уровне. Рассчитываются управляющие воздействия на величины энергетических показателей работы аппаратов данной линии.

Учитывая высокую энергоёмкость технологических процессов производство лекарственных препаратов, необходимо стремиться к повышению эффективности использования оборудования путем построения иерархической системы управления производством.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Осетрова, А.С., Сабеева, А.Н.* Анализ современного производства таблеток, покрытых оболочкой и обоснование технологического регламента препарата «громбо асс» 50 мг №30 в количестве 480 упаковок с $kr=1,19$ [Электронный ресурс]: URL <http://www.scienceforum.ru/2014/581/1629>(дата обращения 24.11.2015)
2. *Погорелов В.И.* Фармацевтическая технология. Ростов-на-Дону: Феникс, 2002. 467 с.
3. *Ажгихин И.С., Гандель В.Г.* Избранные лекции, по курсу технологии лекарств заводского производства. М., 1972. ч.2". 189 с.
4. *Сидоркин О.В.* Гибридные системы поддержки принятия решений для химико-фармацевтической отрасли: дис. ... канд. техн. наук. М., 2007.

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ В СИСТЕМЕ УПРАВЛЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

Пучков А.Ю., Максимкин М.В.

филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»
в г. Смоленске, 214000, г. Смоленск,

Энергетический проезд д. 1, e-mail: putchkov63@mail.ru

Ключевые слова: системы управления гальваническими процессами, обратные задачи, искусственные нейронные сети.

Гальванические процессы находят широкое применение в промышленности для обеспечения различных качественных характеристик изделий и прежде всего повышения износостойкости и коррозионной устойчивости, а также декоративных целей. Массовость использования этих технологических процессов делает актуальной задачу разработки и совершенствования систем автоматического управления гальваническими процессами, что позволит повысить пропускную способность гальванических цехов, улучшить качество защитных покрытий при строгом соблюдении режима основных технологических операций, а также интенсифицировать процессы электроосаждения металлов.

Среди критериев качества покрытий важное место занимает равномерность толщины наносимого слоя металла по всему изделию (особенно это критично для дорогостоящих электролитов, например, для электролита хромирования), поэтому многие установки содержат множество анодов, снижая, тем самым, нестабильность толщины слоя по сравнению со схемой с одним анодом.

Увеличение числа анодов, в свою очередь, приводит к усложнению системы управления гальваническим процессом, так как для каждого анода нужно контролировать плотность тока и временные интервалы токовых режимов. Кроме этого, возможны ситуации, когда процесс гальванизации перестает идти и требуется быстро определить причину этого. Часто первое подозрение обычно падает на ванну, однако по наблюдению за ней это предположение может быть исключено и тогда возникает трудная ситуация для обслуживающего персонала этой ванны. Проведя анализ различных причин и затратив на это не малое время может оказаться, что амперметр одного из анодов дает совершенно ошибочные показания, например, из-за повреждения шунта.

Анализирую указанную ситуацию, был сделан вывод, что она может быть отнесена к классу обратных задач динамики, в которых по наблюдаемому выходу объекта управления необходимо сделать суждение о наиболее вероятных причинах, приведших к наблюдаемому состоянию. Решение указанной задачи только в простейших случаях линейных и некоторых нелинейных объектов может быть однозначным. Для сложных процессов, к которым, в соответствии с принятой классификацией [1], следует отнести гальванические процессы, однозначного решения чаще всего получить не удастся и в большинстве случаев приходится осуществляется поиск квази-решений, получаемых на основе различных методов регуляризации. Применение таких методов требует знания аналитической модели объекта, что в случае большой размерности векторов состояния объекта, имеющей место в рассматриваемом случае, представляет собой сложную задачу.

В это связи было предложено применить аппроксимационный метод к решению задачи диагностики состояний гальванического процесса на основе применения искусственных нейронных сетей. Такой подход позволяет абстрагироваться от внутренней структуры контролируемого объекта, рассматривая только совокупности векторов входных и выходных данных [2]. Универсальность аппарата искусственных нейронных сетей позволяет добиваться практически приемлемых решений для широкого спектра задач [3], что может служить обоснованием допустимости предлагаемого подхода применительно к гальваническим процессам.

Одна из задач управления гальваническим процессом сводится к задаче стабилизации оптимальных анодных напряжений, которая решается аппаратно на нижнем уровне при помощи исполнительных механизмов системы управления, осуществляющей циклическое переключение анодных секций с регулированием подаваемого напряжения. Учитывая, что нейронная сеть применяется для получения квазирешения обратной задачи, то при обучении входными данными для нее являлись величины анодных напряжений, а выходными – положения исполнительных механизмов. Алгоритм оптимального управления реализуется на персональном компьютере, входящем в состав системы управления, поэтому для программной реализации нейронных сетей не потребовалось изменения конфигурации аппаратной части. Результаты экспери-

ментов показали, что нейронная сеть хорошо распознает неисправности, по обозначенным выше векторам входных/выходных данных, поэтому в настоящее время проводится алгоритмизация по увеличению номенклатуры компонент этих векторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мешалкин В.П., Дли М.И., Гимаров В.А.* Динамическая классификация сложных технологических систем: методы, алгоритмы и практические результаты. – М.: Издательство: Физматлит, 2006. – 343 с.
2. *Пучков А.Ю., Павлов Д.А.* Варианты построения алгоритма поиска решения обратных задач с применением нейронных сетей. /Программные продукты и системы. 2012. № 2. С. 149 – 153.
3. *Мешалкин В.П., Дли М.И., Стоянова О.В.* Исследование искусственных нейронных сетей, используемых для моделирования свойств создаваемых композиционных наноматериалов. /Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2011. № 5. Т. 54. С. 124-127.

ИНЖИНИРИНГ ОРГАНИЗАЦИОННО-ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВЕННОГО КЛАСТЕРА РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

Самсонов Е. В., Мешалкин В. П.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9, e-mail: essential2169@gmail.com*

Ключевые слова: Кластерное развитие, Нефтегазохимия, Республика Татарстан, Повышение эффективности.

В данной работе обоснована актуальность развития кластерных структур в России, для повышения конкурентоспособности отечественной продукции и создания продукции с высокой добавочной стоимостью. Выполнен системный анализ плана развития нефтегазохимии Российской Федерации до 2030 года.

Современные экономические каноны трансформируются в сверхпластичные сетевые системы с горизонтальными связями. В связи с этим промышленные кластеры постепенно могут стать главными структурообразующими звеньями мирового рыночного пространства, выполняя ту же организующую роль, которую раньше выполняли отрасли.

Кластеризации экономики оказывает существенное влияние на общую экономическую обстановку в стране. Прежде всего, это связано с поддержкой науки, инноваций, экспортной деятельности, созданием необходимой инфраструктуры и образованием.

Развитие нефтегазохимии РФ до 2030 года предусматривает организацию шести НГХ кластеров, располагающихся в основных регионах добычи и переработки углеводородного сырья.

НГХ кластер Республики Татарстан – в настоящее время является самым интегрированным кластером. На его территории уже существует ряд крупнотоннажных перерабатывающих производств, использующих в качестве сырья нефть, этан, получаемый при переработке природного газа, а также, сжиженные углеводородные газы. Производство конечного продукта с высокой добавочной стоимостью осуществляют предприятия малого и среднего бизнеса. Продуктами кластера является в основном полистирол, поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилен (ПЭТ).

Сильные позиции Татарстана в НГХ объясняется тем, что политика развития сектора, ориентированная на углубление переработки с одновременным повышением эффективности производства ба-

зовых продуктов, которая позволила обеспечить высокие темпы роста производительности. В регионе реализуются программы развития нефтегазохимического сектора, в результате которых удалось обеспечить согласованность корпоративных и отраслевых стратегий развития, создать условия приоритетного обеспечения предприятий региона сырьем, что позволило решить принципиальные проблемы себестоимости нефтехимического производства.

Несмотря на положительные показатели Татарстана в РФ, регион значительно уступает по подавляющему большинству показателей производительности мировым лидерам (США, Китай, Саудовская Аравия). Основной проблемой является недостаток транспортной инфраструктуры, ограничивающий конечную мощность предприятий, а также конъюнктура потребления сырья НГХ промышленностью. Преобладающее потребление нефти в качестве основного сырья для процесса пиролиза снижает выход последующего этилена, который является основным продуктом для изготовления конечной продукции.

Таким образом, отставание от мировых лидеров нефтегазохимии можно компенсировать только за счёт наращивания производственных мощностей и повышение эффективности и производительности использования углеводородного сырья, капитала и кадров, с последующим развитием более глубокой переработки химической продукции и расширением компетенций в высоких химических технологиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешалкин В.П., Мошев Е.Р. «Режимы функционирования автоматизированной системы «Трубопровод» при интегрированной логистической поддержке трубопроводов и судов промышленных предприятий» – Проблемы машиностроения и автоматизации, 2014 №1. С.64-73
2. Мешалкин В.П., Катерищук М. Ю., Василенко Е. А. «Методика формирования комплексной оценки эффективности реинжиниринга бизнес-процессов на промышленном предприятии» – Известия ВУЗов. Серия «Экономика, финансы и управление производством». – 2014. – №02(20). С. 87-92.
3. Инженерно-технологические основы «зеленой» логистики и управления «зелеными» цепями поставок в нефтегазохимическом комплексе Сборник трудов У-й Межд. конф. РХО им. Д. И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» – М.: РХО им. Д. И. Менделеева: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013 -236с. (29-30 окт. 2013) С. 108 – 116.
4. Yossi Sheffi «Logistics Clusters: Delivering Value and Driving Growth». // ISBN 978-0-262-01845-6. – MIT Press – 2012.

О РАЗРАБОТКЕ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТЬЮ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА

Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Богатиков В.Н.

*НИ(ф) РХТУ им. Д.И.Менделеева,
Россия, 301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, 8,
e-mail: director@dialog.nirhtu.ru*

Ключевые слова: система управления, ресурсосбережение, окислительный пиролиз, технологическая безопасность.

Под технологической безопасностью понимается свойство химико-технологической системы выполнять свои функции без нанесения ущерба окружающей среде; здоровью людей работающих в сфере производства; оборудованию и системе управления (СУ); вызывать какие-либо нарушения регламента ведения химико-технологического процесса (ХТП) по технологическим причинам, способные повлечь за собой выше названные составляющие ущерба [1].

Для своевременного обнаружения нарушений, приводящих к внештатным ситуациям, определяется область наиболее безопасного функционирования технологического процесса в штатном режиме – область центра технологической безопасности [2]. При этом функционирование ХТП рассматривается как последовательная схема смены его состояний на некотором интервале времени. Состояние системы в каждый момент времени t из этого интервала характеризуется набором параметров процесса. Область работоспособного состояния процесса определяется совокупностями технологических, конструктивных параметров и параметров управления. При определении области безопасности с использованием метода разделения состояний получается система линейных ограничений:

$$(X_{iq}^<, z) < 0, (i=1, \dots, I), \quad (1)$$

$$(X_{iq}^>, z) > 0, (i=1, \dots, I), \quad (2)$$

где z – координата, $X_{iq}^>$ – матрица, образованная нижней и верхней границами для k режима по координатам переменных состояния [1].

Ограничения (1) и (2) «вырезают» на множестве всех состояний процесса n -мерную область, в которой процесс не выходит во вне-

штатные ситуации (область всех работоспособных состояний процесса) [3]. В случае линейности ограничений (1) и (2) определение центра безопасности сводится к задаче линейного программирования: необходимо максимизировать сумму расстояний от точки до границ области безопасности [1]:

$$\sum_{i=1}^{i=l} |d_i(\bar{z})| \rightarrow \max \quad (3)$$

При возникновении каких-либо возмущений центр безопасности может смещаться, поэтому основная задача СУ процессом состоит в переводе объекта управления в другое устойчивое с точки зрения обеспечения технологической безопасности состояние при поддержании требуемых характеристик получаемого продукта. При этом поддержание процесса в области центра безопасности обеспечивает, в том числе, его протекание оптимальным с точки зрения энерго- и ресурсосбережения образом.

Эффективность производства ацетилена окислительным пиролизом природного газа в значительной степени зависит от рационального расходования используемых материальных и энергетических ресурсов. В СУ процессом получения ацетилена (рисунок 1) входят подогреватель исходных компонентов для реакции (П) и реактор окислительного пиролиза (Р).

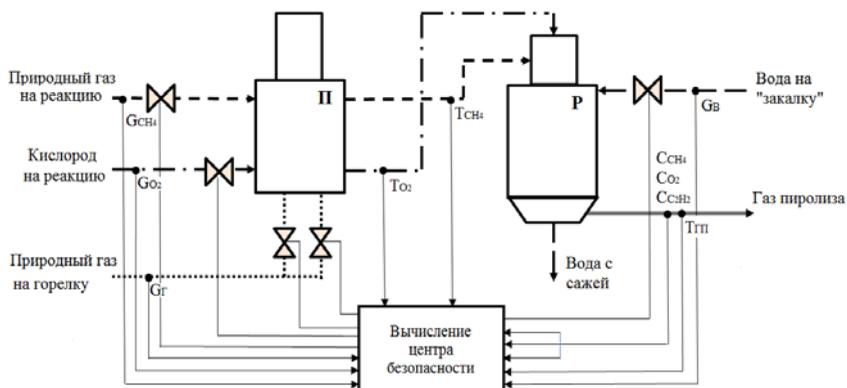


Рис. 1. Система управления процессом окислительного пиролиза

В рассматриваемой СУ выделяются соответствующие *контуры управления*: поддержание соотношения расходов исходных компонентов для реакции; регулирование температуры исходных компонентов перед реактором; регулирование расхода воды на «закалку» газа пиролиза. *Управляющими параметрами СУ* являются расходы природного газа и кислорода, (G_{CH_4} и G_{O_2}); расход воды на «закалку» газа пиролиза, (G_w). В качестве *возмущающих параметров* выделяются концентрации C_2H_2 , O_2 и CH_4 на выходе из реактора, ($C_{C_2H_2}$, C_{O_2} , C_{CH_4}); температура газа пиролиза на выходе из реактора, (T_6).

В рассматриваемой схеме вычисление центра технологической безопасности осуществляется согласно критерию, составленному с учетом задачи энерго- и ресурсосбережения. При этом входными данными являются параметры, получаемые с объектов управления, относительно которых решается задача линейного программирования для определения области и центра безопасности. Далее, исходя из значений возмущающих параметров, определяются значения уставок для регуляторов, которые, в свою очередь, вырабатывают управляющие воздействия на соответствующие исполнительные устройства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богатиков В.Н., Палюх Б.В., Пророков А.Е., Мартыненко И.Б. Методология управления технологической безопасностью непрерывных химико-технологических процессов на основе дискретных моделей: /РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковский институт, Новомосковск, 2004, 188 с.
2. Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Богатиков В.Н. Об определении области и центра технологической безопасности процесса производства ацетилена окислительным пиролизом природного газа /Логистика и экономика ресурсосбережения в промышленности (МНПК «ЛЭРЭП-9-2015»). Сборник научных трудов по материалам IX Международной научно-практической конференции ЛЭРЭП-9-15. – Смоленск, 2015. С.119-122
3. Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Богатиков В.Н. О возможности применения дискретных моделей к диагностике состояния процесса получения ацетилена окислительным пиролизом природного газа / Энергетика, информатика, инновации-2015 – ЭИИ-2015. Смоленск, 2015. Т.1. С.225-228

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КАЧЕСТВА В ЗАДАЧАХ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Спивак С.И.¹, Кантор О.Г.², Юнусова Д.С.¹

¹Башкирский государственный университет,
e-mail: semen.spivak@mail.ru, kazakova_d_s@mail.ru

²Институт социально-экономических исследований
Уфимского научного центра Российской академии наук,
e-mail: o_kantor@mail.ru

Ключевые слова: качество математических моделей, погрешность описания.

Применительно к математическим моделям категория «качество» может трактоваться двояко: в обычном понимании – это принципиальная способность модели описывать исследуемый объект («да» – описывает, «нет» – не описывает); в расширенном – «качество» модели определяется некоторой числовой величиной, принимающей значения в определенном интервале. Под задачей определения качества модели в настоящей работе будем подразумевать задание некоторого числового критерия и алгоритм его идентификации, позволяющий ответить на вопрос, описывает ли модель изучаемую систему с требуемым уровнем качества, что в нашем понимании соответствует попаданию значений введенного критерия внутрь заданного интервала.

Одной из важных характеристик модели является точность, под которой понимают степень соответствия расчетных и экспериментальных значений. Непосредственный вид критерия, характеризующего точность математического описания экспериментальных данных, определяется исследователем, и зависит от совокупности параметров, задействованных в формализованном представлении модели.

Развиваемый авторами подход для определения множества параметров, обеспечивающих требуемое качество математических моделей, базируется на использовании идеи задачи чебышевского приближения и метода определения областей неопределенности, автором которого является Л.В. Канторович. Суть этого подхода состоит в следующем. Модель описывает измерения в пределах их точности, если выполняется следующая система неравенств:

$$\left| x_l^{\text{экс}} - x_l^{\text{расч}} \right| \leq \varepsilon, \quad l = \overline{1, L}, \quad (1)$$

где $x_l^{\text{экс}}$ и $x_l^{\text{расч}}$, $l = \overline{1, L}$ – экспериментальные и расчетные значения наблюдаемой величины x ($x_l^{\text{расч}}$ зависят от некоторых параметров a_p , $p = \overline{1, P}$), ε – предельно допустимая погрешность описания экспериментальных данных.

По каждому из параметров a_p , $p = \overline{1, P}$ определим интервал неопределенности как некоторый отрезок, внутри которого сохраняется совместность системы (1):

$$A^p = \left[\min a_p, \max a_p \right], \quad p = \overline{1, P}. \quad (2)$$

Интервалы A^p , по сути, характеризуют вариацию значений параметров, а их объединение будем трактовать как область неопределенности параметров модели. Учитывая, что информация о величине ε , как правило, присутствует, выполнение условий (1) означает, что модель описывает измерения в пределах, обусловленных величиной максимально допустимой погрешности, что совершенно естественно.

В случае линейного вида модели решение задачи (1)–(2) сводится к задаче линейного программирования. Это позволяет в ситуации, когда предельно допустимая погрешность описания ε по мнению исследователя не является приемлемой, использовать аппарат теории двойственности линейного программирования для выявления наиболее значимого с позиций влияния на величину ε измерения. Такого рода информация может служить обоснованием при планировании экспериментов, направленных на уточнение или расширение имеющейся информации об объекте исследования.

В своих исследованиях авторы применили представленный подход для решения различных задач физической химии, химической кинетики, моделировании демографических процессов, в актуарных расчетах. Одна из таких задач была посвящена анализу многокомпонентных смесей с известными показателями поглощения составных элементов, в рамках которого производится определение их концентраций на основе выражений для оптических плотностей, составленных в предположениях выполнения закона Бугера для каждой компоненты и принципа аддитивности для их смеси. Исследование проводилось на примере растворов трех модельных

смесей с известным мольным соотношением компонентов. Первый раствор представлял собой эквимольную смесь низкомолекулярных индивидуальных продуктов моно- (I), ди- (II), три- (III) и тетра- (IV) присоединения диаллилмаллонового эфира к фуллерену C_{60} с известными концентрациями при длинах волн 280, 290, 315 и 326 нм, второй – не эквимольную смесь тех же замещенных фуллеренов при аналогичных длинах волн, третий – эквимольную смесь C_{60} и замещенных фуллеренов I–IV при длинах волн 280, 290, 315, 326 и 330 нм с заданными концентрациями.

Совокупность уравнений Бугера-Ламберта, выписанных на основании экспериментальных данных, по сути, представляла собой квадратную систему линейных алгебраических уравнений. Однако ее решение относительно концентраций методами линейной алгебры давало противоречащие реальности результаты. В силу чего было выдвинуто предположение о наличии погрешностей в измерениях молярные экстинкции ядер фуллерена, участвующих в формировании расчетной матрицы A и оптических плотностей B .

Это позволило осуществить постановку исследуемой проблемы в виде следующей задачи линейного программирования:

$$\begin{aligned} \varepsilon &\rightarrow \min \\ |A'X - B'| &\leq \varepsilon \\ |\delta_i - 1| &\leq \varepsilon, \forall i = 1, \dots, m \\ |\gamma_{ij} - 1| &\leq \varepsilon, \forall i = 1, \dots, m, \forall j = 1, \dots, n, \end{aligned} \quad (3)$$

где A' – матрица, полученная путем внесения погрешности γ_{ij} в каждый элемент расчетной матрицы $A' = (\gamma_{ij} a_{ij})$, вектор B' получается из вектора оптических плотностей B после внесения в каждый его элемент погрешности δ_i ($b'_i = \delta_i b_i$), ε – максимальная погрешность описания экспериментальных данных, которая связана с погрешностями измерений матриц A и B соотношением $\varepsilon = \max \left\{ \max_i |\delta_i - 1|; \max_{ij} |\gamma_{ij} - 1| \right\}$.

Проведенные расчеты позволили установить, что все γ_{ij} принимают значения из диапазона $[0,80; 1,20]$, а значения δ_i варьируются в интервале $[0,80; 0,84]$. Таким образом, было показано, что максимальная погрешность описания экспериментальных данных ε составила 0,20 (или 20%).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОЙ АБСОРБЦИИ

Тишин О.А., Климова Е.В., Силаева Е.Ю.

*Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
404121, г. Волжский Волгоградской обл., ул. Энгельса,
e-mail: 42a toapri@yandex.ru*

Ключевые слова: диоксид серы, математическая модель, хемосорбция, хемосорбер.

Охрана воздушного бассейна от загрязнений является важнейшей задачей. Одним из видов загрязнений являются выбросы серосодержащих газов промышленными предприятиями. Не смотря на наличие очистных сооружений содержание диоксида серы, сероводорода и других серосодержащих газов превышает предельно допустимые концентрации (ПДК) в разных областях промышленности и теплоэнергетики [1].

Причинами превышения ПДК газовых выбросов могут быть: низкая концентрация загрязняющих веществ, большие расходы газовых выбросов, климатические условия. Одним из часто применяемых методов очистки в данном случае является химическая абсорбция (хемосорбция).

Для исследований выбрана насадочная колонна, как наиболее простое и надежное оборудование.

Инструментом исследования влияние технологических параметров на протекание процесса химическая абсорбция является математическая модель насадочного абсорбера, представленная дифференциальными уравнениями в частных производных изменения концентрации серосодержащих газов и изменения концентрации реагента, участвующего в реакции нейтрализации, по высоте хемосорбера.

С учетом особенностей процесса химической абсорбции варьируемыми параметрами выбраны:

- поверхность контакта фаз (характеристики насадки);
- расход хемосорбента;
- температура поглотителя и газовых выбросов;
- исходная концентрация хемосорбента;
- исходная концентрация поглощаемого вещества;
- климатические условия.

Одним из условий надежной работы насадочной колонны является достаточная смоченность насадки. С увеличением плотности орошения доля активной поверхности смоченной насадки возрастает (см. рис. 1), расчет выполнялся по формуле [2]:

$$\psi_a = \frac{3600 \cdot U}{a \cdot (p + 3600 \cdot q \cdot U)},$$

где U – плотность орошения, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;

a – удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

p, q – коэффициенты, зависящие от типа насадки.

С учетом того, что неупорядоченная насадка может засоряться в случае наличия пыли в газовых выбросах, а также образования нерастворимых примесей в процессе хемосорбции, предпочтительно использовать регулярную насадку в виде керамических колец Рашига 80 мм и 100 мм при этом плотность орошения должна быть не меньше $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

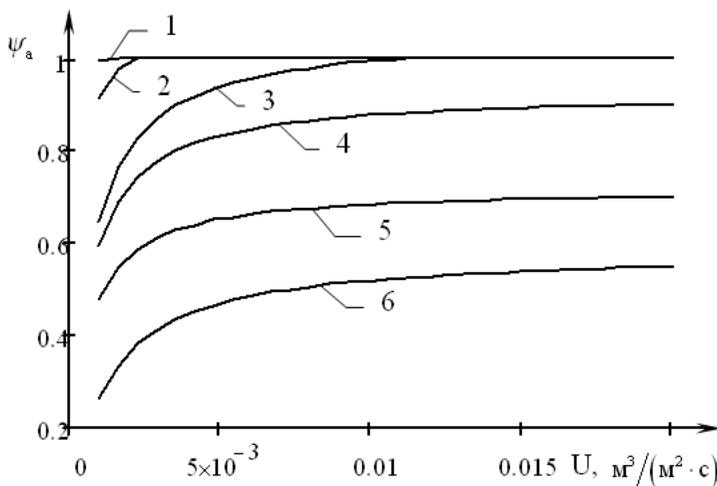


Рис. 1. Зависимость доли активной поверхности насадки от плотности орошения:

1 – керамические кольца Рашига, регулярная 100 мм; 2 – керамические кольца Рашига, регулярная 80 мм; 3 – керамические кольца Рашига регулярная 50 мм; 4 – керамические кольца Рашига внавал 50 мм; 5 – керамические кольца Палля внавал 50 мм; 6 – керамические кольца Рашига внавал 25 мм

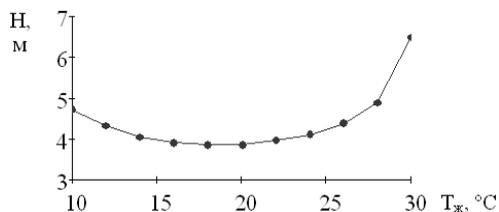


Рис. 2. Влияние температуры на высоту насадочного слоя, необходимую для полного поглощения примесей

Решив систему уравнений, включающую уравнение определения предельной скорости газа в насадочном абсорбере [3], расхода газа и поглотителя через диаметр абсорбера, определили рабочую скорость газа, диаметр абсорбера и расход поглотителя.

По результатам компьютерных экспериментов (см. рис. 2) были сделаны выводы: существует диапазон температуры, который необходимо обеспечивать для оптимальной работы хемосорбера. В состав очистных сооружений должна использоваться аппаратура для обеспечения этого температурного режима вне зависимости от вида хемосорбера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Битва за чистый воздух // Неделя города. – Волжский, 11 сентября, №38 (460) 2015. С. 3
2. Рамм В.М. Абсорбция газов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1976. 656 с.
3. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов / А.Г. Касаткин. – Стер. изд., перепечатка с девятого изд. М.: Альянс, 2014. 752 с.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ВЫХОД В СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

**Гишин О.А., Харитонов В.Н., Мокрецова И.С.,
Суворова В.С., Татаренкова Д.В.**

*Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
404121, г. Волжский Волгоградской обл., ул. Энгельса, 42а,
e-mail: toapri@yandex.ru*

Ключевые слова: перемешивание, быстрая химическая реакция, степень превращения, выход.

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению влияния перемешивания на интегральные характеристики сложной химической реакции. Объектом исследования является реактор, с механическим перемешивающим устройством, в котором проводится сложная химическая реакция (например, параллельная). Такие аппараты широко используются для проведения экспериментальных исследований и промышленных синтезов. Реактор предварительно заполняется растворами двух веществ, которые не реагируют между собой, а затем в реактор дозируется постепенно раствор третьего вещества, которое может реагировать с обоими предварительно загруженными в реактор реагентами. Таким образом, осуществляется проведение двух параллельных реакций. Кинетические константы этих реакций значительно отличаются друг от друга. Одна из реакций относится к категории быстрых (например, реакция нейтрализации), а вторая медленная.

В работу [1] было показано, что при сосредоточенном вводе раствора третьего вещества в зоне дозирования образуется локальная область, в которой происходит разрушение струи на мелкие фрагменты и образование мелких вихрей содержащих дозируемый компонент. Размер этих вихрей зависит от величины турбулентных напряжений в зоне дозирования. Величина турбулентных напряжений зависит от энергии рассеиваемой мешалкой в перемешиваемой жидкости и места расположения трубы дозирования в объеме аппарата.

Ранее было показано [2], что в таких условиях дозируемый реагент в глобулах расходуется в течении малого промежутка времени не превышающего, в зависимости от условий перемешивания, не

более 1,0-1,5 с. За такое короткое время жидкость не может совершить даже одного оборота по петле циркуляции. Это означает, что дозируемый реагент расходуется быстро и превращение завершается в ограниченной области и через эту зону проходит только часть жидкости перемещаемой мешалкой. Объемный расход жидкости проходящей через эту зону можно определить, если известны размер факела, образующегося в зоне дозирования и местная скорость жидкости в этой зоне. Размеры факела, образующегося при дозировании, были определены в результате проведенных исследований по осуществлению быстрой реакции в аппарате с мешалкой [1] Время циркуляции жидкости в аппарате с мешалкой можно определить с помощью корреляции, предложенной в работе [3]. Размеры петли циркуляции можно оценить на основании информации о геометрических размерах аппарата и мешалки.

Быстрая реакция делает систему «псевдогетерогенной». В аппарате присутствует зона реакции, находящаяся вблизи зоны дозирования, и остальная часть реактора, в которую поступают вещества из зоны реакции. Дозируемого реагента в основной части объема реактора нет, он весь расходуется в зоне реакции. Поэтому основную часть объема реактора можно рассматривать как «буферную» зону, в которой осуществляется физическое перемешивание всех компонентов. Через эту зону проходит основное количество жидкости, перемещаемое мешалкой. К основной части реактора применимо условие, по которому можно установить, соблюдение в ней условий соответствия идеальному перемешиванию.

Зону дозирования можно представить как трубу, по которой движется жидкость, содержащая дозируемый компонент. В среде, окружающей глобулы находятся остальные реагенты. Растворенные в основной жидкости реагенты транспортируются из среды к внешней поверхности глобул. При движении осуществляются химические реакции. Реакции протекают вблизи поверхности глобулы. Быстрая реакция протекает на внешней поверхности глобулы, медленная внутри глобулы [2].

Расчеты, по поведение реактора зависит от соотношения расходов циркулирующей через зону дозирования и расхода дозирования третьего реагента. С увеличением этого соотношения расход дозируемого реагента в медленной реакции снижается, и после до-

стижения значения равного 100 при дальнейшем его увеличении выход дозируемого реагента остается неизменным. Это условие выполняется при различных скоростях вращения мешалки. Результаты расчета были сопоставлены с результатами экспериментальных исследований [4]. Сравнение продемонстрировало удовлетворительное совпадение расчетов и эксперимента. Таким образом, соотношение потока циркулирующего через зону дозирования и потока питания может использоваться для определения числа оборотов мешалки при осуществлении сложной реакции в аппарате с мешалкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тишин, О.А. Экспериментальное исследование процесса перемешивания в аппарате с мешалкой / О.А. Тишин, Т.В. Островская, А.В. Девкин // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия «Реология, процессы и аппараты химических технологий» Вып. 5 Сб. научн. ст./ ВолгГТУ.- Волгоград, 2012 т. №1, С.- 88-90
2. Тишин О.А. Влияние условий перемешивания на интегральные характеристики химического процесса /О.А. Тишин, Н.В.Харитонов // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия «Реология, процессы и аппараты химических технологий» Вып. 5 Сб. научн. ст./ ВолгГТУ.-Волгоград, 2014 т. №1, С.- (28), С.-136-139
3. Тишин, О.А. Определение условий обеспечивающих в аппаратах с мешалками распределение времени пребывания, соответствующее модели идеального перемешивания / О.А. Тишин, И.Н. Дорохов, А.Ф. Качегин // Известия ВУЗов Химия и химическая технология, 2002, т.45, вып.5, стр.-70-73
4. Verschuren, I.L.M, J.G. Wijers, and J.T.F. Keurentjes “Effect of mixing on the product quality in semi-batch stirred tank reactors”, A.I.Ch.E. J. (2001), v47, (8), p.1731-1739

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗА В КОЖУХОТРУБНЫХ АППАРАТАХ**Тишин О.А., Харитонов В.Н., Соболева Е.К.**

*Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
404121, г. Волжский Волгоградской обл., ул. Энгельса, 42а,
e-mail:vtm@volpi.ru*

Ключевые слова: распределение газа, кожухотрубный аппарат, газораспределительное устройство, OpenFoam.

На данный момент кожухотрубные аппараты получили широкое распространение для проведения химических реакций и теплообменных процессов между различными жидкими и газообразными веществами. Существенный недостаток аппаратов кожухотрубного типа проявляется в том, что в конструкции не предусмотрена возможность равномерного распределения среды. Чем лучше распределение потока, например, по поверхности каталитических секток или трубной решетки, тем более полно используется поверхность катализатора, больше выход и качественнее конечный продукт или теплоноситель более равномерно распределяется по трубам трубного пучка, что предотвращает обратный ток теплоносителя в трубках, расположенных на периферии пучка.

В качестве исследуемого аппарата выступил промышленный реактор для синтеза морфолина. Реактор представляет собой кожухотрубчатый вертикальный аппарат с диаметром корпуса 2800x20 мм. Трубчатый пучок состоит из 1038 шт. Диаметр труб 56x3,5 мм, длина 3000 мм. Объемная производительность реактора составляет 0.707 м³/с [1, 2, 3].

Для решения поставленной гидродинамической задачи был использован открытый программный пакет OpenFOAM. Он является некоммерческим продуктом, распространяются бесплатно и в нем нет ограничений присущих коммерческим. В составе программного решателя OpenFOAM основанном на методе конечных объемов, имеются различные модели турбулентности. В работе использовалась модель турбулентности k- ω SST, которая не обладает недостатками модели k- ϵ , длительное время фактически являющаяся промышленным стандартом, а также модель зернистого слоя Дарси – Форхаймера.

В качестве вариантов газораспределительных устройств предлагается рассмотреть шесть видов (рисунок 1) которые как предполагается должны обеспечить дополнительное перераспределение газа для выравнивания профиля скорости.

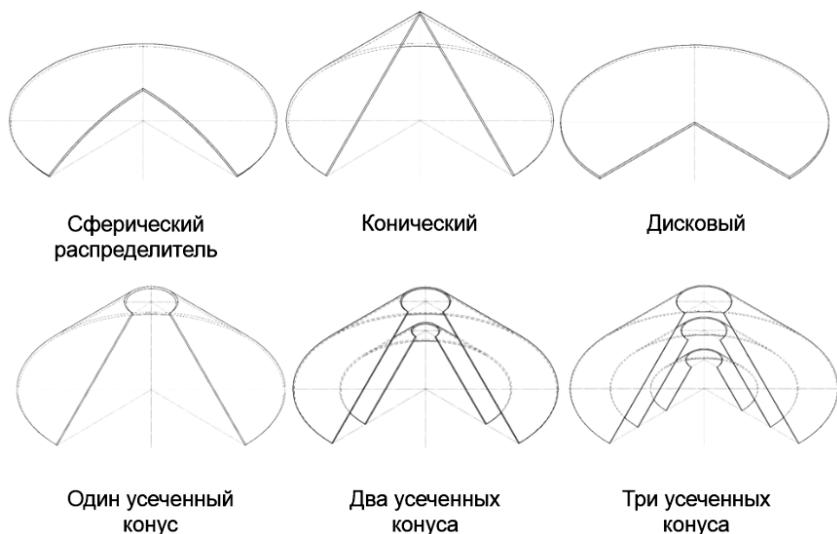


Рис. 1. Распределительные устройства

При проведение вычислительных экспериментов оценивалось влияние конструкции газораспределительного устройства на характер распределения движущей среды в реакторе. Результатами вычислительного эксперимента являлись массивы значений проекций скорости на оси X, Y, Z и значений давлений во всех точках кожухотрубного аппарата. Результаты расчета отображены на графике (рисунок 2а) в виде профиля скорости газового потока в аппарате, за трубным пучком.

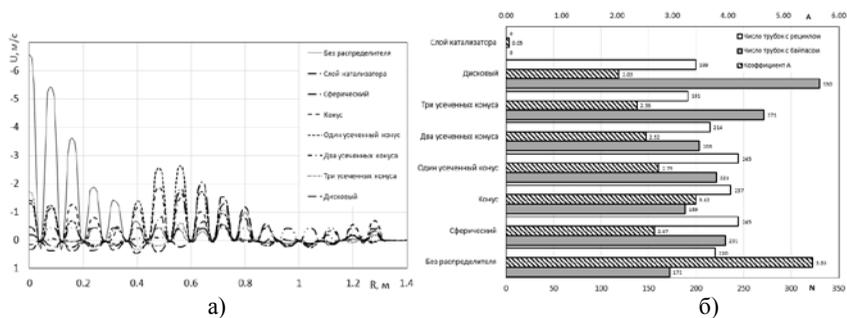


Рис. 2. Результаты расчета

Качество распределения газа, распространение байпаса и рецикла определялись (рисунок 2б) по отклонению рассчитанного от идеального профиля и количеству трубок, работающих в режимах байпаса и рецикла. Проанализировав результаты, представленные на рисунке можно сделать следующие выводы:

– наибольшее отклонение профиля скорости газа от идеального наблюдается в реакторе без распределительного устройства, в то же время число трубок, работающих в режиме байпаса и рецикла не является максимальным;

– наименьшее отклонение профиля скорости газа от идеального наблюдается в реакторе с слоем катализатора, что показывает применимость модели идеального вытеснения для описания гидродинамической структуры потока при моделировании реактора кожухотрубного типа;

– в реакторе, с применением дискового распределительного устройства, отклонение от идеального профиля минимальное, но число трубок, работающих байпасом максимальное, у распределительного устройства в виде конуса, отклонение от идеального профиля максимальное, число трубок, работающих байпасом минимальное, у распределительного устройства в виде трех усеченных конусов, число трубок, работающих рециклом минимальное.

Работа выполнена при поддержке программы «Университетский кластер» – www.unicluster.ru

ЛИТЕРАТУРА

1. Харитонов В.Н., Тишин О.А., Бердникова Н.Ю. Анализ работы газораспределительных устройств [Электронный ресурс] // 11-я научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ (г. Волжский, 27-28 янв. 2012 г.): сб. матер. конф. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – 1 электрон. опт. Диск (CD-ROM). – С. 214-215;
2. Тишин О.А., Климова Е.В., Харитонов В.Н., Рудакова Т.В., Иванов В.А. / Выбор катализатора и условий работы трубчатого каталитического реактора / Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2011. – Т. 17, № 2. – С. 403-409;
3. Тишин О.А., Белоусов Е.К., Харитонов В.Н., Старовойтов М.К., Качегин А.Ф., Рудакова Т.В., Батрин Ю.Д. / Математическое моделирование промышленного процесса синтеза морфолина/ Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2002 – Т. 8 № 2. – С. 284-290.

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Фатеев К.А., Ильина Л.А.

*Волгоградский государственный технический университет,
400131, Россия, Волгоград, пр.Ленина 28, e-mail: fateevk@yandex.ru*

Ключевые слова: Утилизация ртутьсодержащих отходов.

Предлагаемое техническое решение относится к комбинированным установкам для извлечения ртути одновременно из отработанного катализатора гидрохлорирования ацетилена или другого технологического процесса, связанного с выходом ртутьсодержащих отходов и из ртутных люминесцентных ламп.

Задачей являлось создание установки, обеспечивающей совмещение процессов одновременной переработки отходов, содержащих металлическую ртуть, её пары и соли ртути.

Поставленная задача достигается тем, что в установке для извлечения ртути из отработанного катализатора гидрохлорирования ацетилена, дополнительно установлены – на входе дробилка для измельчения ртутных люминесцентных ламп или других отработанных изделий, а на выходе – вакуумный насос для создания разрежения и обеспечения протока воздуха, необходимого для сжигания отработанного катализатора гидрохлорирования ацетилена (рис. 1).

Установка работает следующим образом. Через шлюзовой питатель (2) утилизируемые ртутные лампы загружают в дробилку (1). Отработанный подают в бункер (7). Далее отработанный катализатор загружают в реактор (6). Колонну (10) заполняют раствором щелочи, а адсорбер (11) чистым активным углем. Включают вакуум-насос (12) и устанавливают расход воздуха, необходимый для сжигания отработанного катализатора. Отработанный катализатор в реакторе (6) поджигают. В дробилке (1) включают дробящее устройство (ротор), лампы разрушаются и содержащиеся в них пары ртути вместе с потоком воздуха поступают в увлажнитель (5), где воздух насыщается парами воды и далее попадает в реактор (6) для сжигания отработанного катализатора. Продукты сгорания, выходящие из реактора (6), охлаждают в конденсаторе (8), выделившуюся металлическую ртуть собирают в сборнике (9). Охлажденные продукты сгорания подают на нейтрализацию кислотных

компонентов (хлористого водорода и фосгена) в щелочную колонну (10). Финишная санитарная очистка продуктов сгорания перед выбросом в атмосферу проводят активным углем в адсорбере (11). Оработанный активный уголь из адсорбера (11) утилизируют на этой же установке совместно с оработанным катализатором.

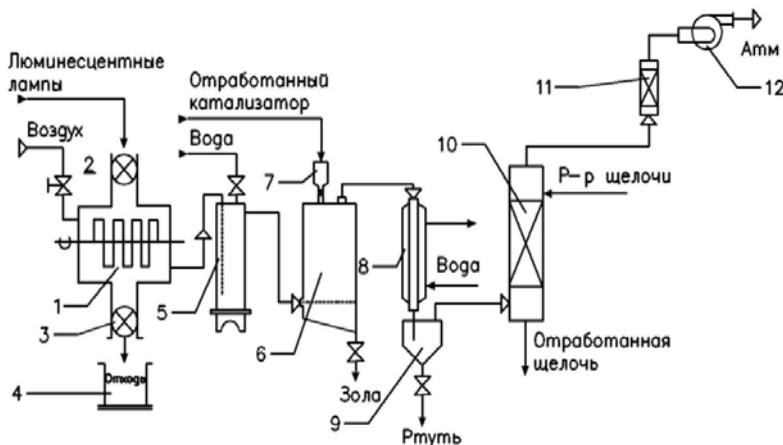


Рис. 1. Схема установки для утилизации ртутисодержащих отходов
1 – дробилка; 2 – шлюзовой питатель; 3 – патрубок с шлюзовым затвором; 4 – емкость для отходов; 5 – увлажнитель; 6 – реактор; 7 – бункер; 8 – конденсатор; 9 – сборник; 10 – колонна щелочной отмывки; 11 – угольный адсорбер; 12 – вакуум-насос.

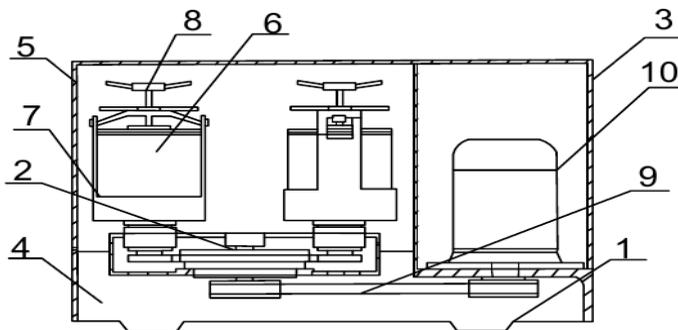


Рис. 2. Схема планетарной мельницы Активатор 2SL
1 – корпус; 2 – привод станков; 3 – кожух электродвигателя; 4 – механизм привода станков; 5 – защитный кожух стаканов; 6 – стаканы; 7 – крепления стаканов; 8 – зажимное устройство; 9 – ременная передача; 10 – электродвигатель.

На предлагаемой установке для утилизации ртутьсодержащих отходов одновременно проводится утилизация ртутных люминесцентных ламп содержащих металлическую ртуть и её пары, и ртутьсодержащих соединений (хлоридов ртути), находящихся в гранулах отработанного катализатора гидрохлорирования ацетилена, что позволит нам экономить время на переработку отходов и расширить диапазон перерабатываемых отходов. Была подана заявка на полезную модель способа переработки ртутьсодержащих отходов.

Для исследования эффективности подготовки загрязненного ртутью стеклянного боя к последующей переработке рассмотрим процесс дробления стеклянных отходов.

В качестве экспериментальной установки будет использована планетарная мельница Активатор 2SL предназначенная для тонкого помола твердых веществ (рис. 2).

Данная дробилка имеет отдельный привод на центральную ось и на барабаны, что позволяет реализовывать в барабане ударный режим, сдвиговый, вихревой или их комбинацию.

Мельница планетарная состоит из сварного корпуса (1) и масляной ванны планетарного механизма привода стаканов (2). Защитные кожуха (кожух электродвигателя (3), механизма привода стаканов (4), защитный кожух стаканов (5)).

Передача вращения от электродвигателя (11) к вращающейся платформе (12) осуществляется через бесконечный клиновый ремень (9). Стаканы (6) устанавливаются в места крепления (7) и зажимаются зажимным устройством (8).

В результате эксперимента будет получена зависимость степени измельчения от времени, производительности от степени измельчения и удельного расхода энергии от степени измельчения, что позволит подбирать для различных твердых материалов оптимальные режимы работы мельницы.

**УПРОЩЕННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ
ТЕПЛООБМЕНА ГАЗОВОГО ПОТОКА В ПРОТЯЖЕННОМ
МНОГОСЛОЙНО ИЗОЛИРОВАННОМ ПОДВОДНОМ
ТРУБОПРОВОДЕ**

Чионов А.М.¹, Мешалкин В.П.^{2,3}, Кантюков Р.А.⁴

¹ООО «НИИГазэкономика», Москва

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

³ИОНХ РАН, Москва

⁴ООО "Газпром трансгаз Казань", Казань

105066, Москва, ул. Старая Басманная, д. 20, стр. 8,

ООО «НИИГазэкономика», e-mail: a.m.chionov@gmail.com

Ключевые слова: уравнения газовой динамики, уравнение теплопроводности, подводный газопровод.

В последнее десятилетие появились протяженные подводные газопроводы (ПГП) высокого давления, такие как голубой и северный поток. При решении задач проектирования и управления эксплуатацией ПГП возникает задача многовариантного расчета параметров газового потока [1-3], для решения которой разработана сложная модель ПГП [4], представляющая собой систему дифференциальных уравнений в частных производных: уравнение непрерывности потока

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v) = 0, \quad (1.1)$$

уравнение баланса импульса

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v^2) + \frac{\partial p}{\partial x} + \rho g \sin \alpha + \frac{1}{2d} \xi \rho v |v| = 0, \quad (1.2)$$

уравнение баланса энергии

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \varepsilon + \rho \frac{v^2}{2} + \rho g H \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho v \left(\frac{v^2}{2} + h + g H \right) \right) = -Q(T, u), \quad (1.3)$$

уравнение теплопроводности для многослойной стенки трубопровода

$$\frac{c_{\kappa} \rho_{\kappa}}{\lambda_{\kappa}} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

где v скорость потока, p давление газа, g ускорение силы тяжести, $H(x)$ высотный профиль, α наклон оси трубопровода к горизонту, коэффициент гидравлического сопротивления ξ , κ номер слоя, $u(t, r, x)$ поле температуры в стенке трубы, $Q(T, u)$ поток теплоты от газа в окружающую среду на единицу длины трубопровода, который зависит от температуры газа T , поля температуры $u(t, r, x)$ и теплопередачи поверхности теплообмена K_{in} . Уравнение (1.4) замыкается граничными условиями:

$$Q(T, u) = -\frac{2}{r_{in}} K_{in} (u|_{r=r_{in}} - T), \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0, x=l} = 0, \tag{1.5}$$

$$\lambda_n \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=r_{ex}} = K_{ex} (T_{os} - u|_{r=r_{ex}}), \lambda_0 \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=r_{in}} = K_{in} (u|_{r=r_{ex}} - T)$$

где 0 и n номера внутреннего и внешнего слоя соответственно, K_{in} и K_{ex} коэффициенты теплоотдачи на внутренней и на внешней поверхности трубопровода, l его протяженность, T_{os} температура окружающей среды. На границах слоев задается условие непрерывности теплового потока:

$$\lambda_i \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r_i^-} = \lambda_{i+1} \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r_i^+} \tag{1.6}$$

Применение сложной модели теплообмена связано со значительными вычислительными трудностями, что не позволяет эффективно ее использовать для многовариантных расчетов. Для стальных труб авторами было предложено уравнения теплопроводности (1.4) заменить уравнением теплового баланса:

$$c_{ME} \rho_{ME} \Delta r \Delta T_{ME} = (q_{in} - q_{ex}) \Delta t, \tag{2}$$

где поток тепла от газа через внутреннюю поверхность в сталь равен $q_{in} = -K_{in}(T_{ME} - T)$, где T температура газа в трубе. Поток тепла от стали в окружающую среду через внешнюю поверхность равен $q_{ex} = -K_{ex}(T_{ex} - T_{ME})$. Разница между потоками тепла идет на нагрев слоя стали ΔT_{ME} . где c_{ME} – удельная теплоемкость стали, ρ_{ME} – плотность стали, Δr – толщина стенки трубы. Устремив

Δt к нулю можно прийти к линейному дифференциальному уравнению первого порядка, для которого известно аналитическое решение, анализ которого позволяет упростить модель (ПГП) (1), представив ее в виде трех уравнений: 1.1), (1.2) и уравнение баланса энергии в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \varepsilon + \rho \frac{v^2}{2} + \rho g H \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho v \left(\frac{v^2}{2} + h + g H \right) \right) = \\ = - \frac{4}{d} \left(K (T_{os} - T) - \gamma \frac{\partial T}{\partial t} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где $K = \frac{K_{in} \cdot K_{ex}}{K_{in} + K_{ex}}$, а $\gamma = \frac{K_{in}^2 c_{ME} \rho_{ME} \Delta r}{(K_{in} + K_{ex})^2}$.

Адекватность разработанной упрощенной модели подтверждена вычислительными экспериментами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Проектирование и расчет оптимальных систем технологических трубопроводов. Монография М.: Химия, 1991. – 368 с.
2. Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Анализ и синтез химико-технологических систем. М.: Химия, 1991. – 432 с.
3. Мешалкин В.П. Бутусов О.Б. Компьютерное моделирование нестационарных газовых потоков в сложных трубопроводах кругового сечения // Теоретические основы химической технологии. – Т. 42, №1, 2008. – с. 88-99
4. Мешалкин В.П., Чионов А.М., Казак А.С., Аристов В.М. Компьютерная модель нестационарного газового потока в протяженном многослойно изолированном подводном газопроводе высокого давления – // Доклады Академии Наук, в печати.

АНАЛИЗ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ СВАРКИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ

Шавыкина К.А.

*РХТУ имени Д.И.Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., 9, shavykina@list.ru*

Ключевые слова: полиэтиленовые трубы, фитинг, электромужфтовая сварка, трубопровод

С развитием современных технологий на рынке широко применяются полиэтиленовые трубы, которые соединяются при помощи трех методов:

механическое соединение с помощью фитингов – дополнительных соединительных элементов;

электромужфтовая сварка;

стыковая сварка.

Проведём анализ технологий сварки:

Соединения при помощи фитингов просты, необходимы соединительные части и инструмент. Метод не может учесть всех особенностей и нюансов прокладки трубопровода. Сварка является наиболее приемлемым вариантом при монтаже трубопроводов.

Стыковая сварка полиэтиленовых труб

Этот вид соединения позволяет сделать трубопровод прочным и гибким, легко обходить препятствия и повороты.

Подобный метод допустим только для элементов одного диаметра и состава материала.

Особенности и преимущества стыковой сварки труб из полиэтилена: толщина стенок труб должна находиться в пределах от 4,5 миллиметров; работы проводятся при температуре окружающего воздуха от минус 15 до плюс 45 градусов по шкале Цельсия; при стыковом методе сварки расходуется незначительное количество электроэнергии; сварка полиэтиленовых труб данным способом проста и удобна даже новичку.

В настоящее время это самый популярный вид соединения труб из полиэтилена.

Оборудование для сварки изделий из полиэтилена бывает с механическим и гидравлическим приводом.

Электромужфтовая сварка полиэтиленовых труб.

Подобный тип соединения применяется для труб высокого дав-

ления до 16 атмосфер. Однако, данный метод потребует больших затрат, чем при стыковой сварке.

Принцип муфтовой сварки состоит в следующем:

свариваемые поверхности труб необходимо очень тщательно зачистить и обезжирить; далее следует установить строго по центру муфту; затем включается электрический нагрев муфты и ее остывание в свободном положении.

Внутри полиэтиленовой муфты расположена спираль из металла, которая может быть скрытой, открытой или частично утопленной. При включении электрического тока спираль нагревает полиэтилен до температуры плавления. Материал трубы и муфты при нагреве взаимно проникает друг в друга. Соединение получается очень прочным и надежным.

Данный метод отличается от стыкового тем, что при сварке можно использовать трубы разных размеров и разных марок полиэтилена.

Монтаж и сварка полиэтиленовых труб муфтами позволяет обеспечить самые разные решения при устройстве развязок и узлов трубопровода. А возможность соединения труб из различных материалов делает этот метод незаменимым при ремонте трубопровода. С помощью данного метода можно легко делать седловые и электросварные отводы, редуционные муфты. Даже возможен переход на трубу с металлической резьбой. Эти возможности могут существенно снизить затраты средств и расширить технические задачи по установке систем водоснабжения и отопления.

Полиэтилен, из которого изготовлены трубы, способен выдерживать рабочие нагрузки на протяжении 50 лет, а значит и муфтовое соединение обладает такими же характеристиками. Данный метод используется и для врезок в различные трубопроводы на стадии строительства и в режиме эксплуатации.

Применение современных материалов, таких как полиэтиленовые трубы, и способы их соединения произвели настоящую революцию в строительной отрасли.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мешалкин В.П.* [и др.]/Опыт разработки энерго-ресурсоэффективных конструкций газопроводных систем республики Татарстан с использованием полиэтиленовых труб. Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. № 1. С. 112-116.2015.

2. *Глухова О.В., Фаттахов М.М.* Эффективность применения трубопроводов из полиэтиленовых труб. – 2006.

ОСОБЕННОСТИ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СИЛИКАТНЫХ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗОЛЬ - ГЕЛЬ СИСТЕМ

Шилова О.А.¹, Хамова Т.В.¹, Цветкова И.Н.¹, Копица Г.П.^{1,2}

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2,
e-mail: olgashilova@bk.ru*

²*НИЦ "Курчатовский институт" ФГБУ Петербургский институт
ядерной физики им. Б.П. Константинова*

Ключевые слова: золь-гель синтез, фрактальная структура, методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Множество исследований по золь-гель технологии посвящено процессам структурообразования в кремнезолях на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС). Гораздо более сложные реакции происходят в кремнезолях при введении в них модифицирующих неорганических и органических добавок – ионов металлов, анионов кислот, органических соединений, углеродных наночастиц [1]. В результате реакции гидролитической поликонденсации ТЭОС формируется ультратонкая кремнеземная сетка (матрица) «хозяин», а неорганические вещества являются модификаторами матрицы, выполняют функцию «гостя». Если в золь-гель системы вводятся органические соединения, то они могут быть темплатами, поскольку вокруг больших органических молекул могут формироваться кремнеземные сетки, как, например, в случае введения в кремнезоли олигомерных полиолов разветвленной или гиперразветвленной структуры. Сетчатые полимеры, например эпоксидные смолы, формируют с кремнеземной матрицей структуры по типу взаимопроникающих или полу-взаимопроникающих сеток. Особенности структурообразования многокомпонентных золь-гель систем менее исследованы, несмотря на то, что именно за счет модифицирования кремнезольей удается придать композиционным материалам (покрытиям, пленкам, монолитам, порошкам), образующимся в результате золь-гель синтеза, необходимые технически ценные свойства. Трудность идентификации структуры получаемых микро- и нанокомпозиатов связана также с тем, что продукты золь-гель синтеза, не подвергшиеся термообработке, имеют аморфную структуру.

В начале 80-х годов было установлено, что золь-гель системы на разных стадиях их формирования обладают свойствами, присущими фрактальным объектам, и их структурообразование можно описывать, используя концепцию фрактальной геометрии [2]. В настоящее время этот подход для характеристики структуры продуктов золь-гель синтеза получает все большее распространение. Среди методов, используемых для исследования фрактальных структур, распространены методы электронной сканирующей и атомно-силовой микроскопии. Наиболее информативными и точными являются неразрушающие методы измерения в обратном (импульсном) пространстве, основанные на анализе Фурье-образов фрактальных объектов, полученных при рассеянии ими света, рентгеновских лучей и нейтронов. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей или нейтронов (МУРР, МУНР) используется для исследования структурных сеток, которые формируются в золях и в агрегационных структурах (гелях, аэрогелях) [3]. В наших исследованиях использовались методы сканирующей электронной микроскопии, а также методы МУРР или МУНР. С их помощью была исследована мезоструктура ксерогелей, полученных из золь на основе ТЭОС, как в отсутствие, так и в присутствии модификаторов (H_3PO_4 , H_3BO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, детонационного наноалмаза, полиолов, полиионенов) [4,5]. Было установлено, что все золь-гель нанокомпозиты, полученные на основе ТЭОС, имеют иерархическую структуру. Агрегаты, образовавшиеся на первом масштабном уровне, как правило, служат кирпичиками для построения следующих уровней агрегации (рис. 1).

Для золь-гель систем характерны двух и трехуровневые агрегационные системы. Было обнаружено, что введение в кремнезоли гиперразветвленных полиолов приводит к укрупнению первичных агрегатов. При этом растет фрактальная размерность, характеризующая плотность образующихся агрегатов.



Рис. 1. Схема иерархии агрегационных структур на основе ТЭОС

Для силикофосфатных золь-гель нанокомпозитов во всех случаях наблюдается образование трех фрактальных уровней с существенно бóльшими по сравнению с кремнеземными структурами размерам агрегационных структур [3,6]. Структуры по типу полувзаимопроникающих сеток образуются на основе кремнезелей и эпоксидных смол, взятых в равных соотношениях [4,5]. Фрактальные характеристики характерны только для кремнеземных агрегационных структур, которые оказывают доминирующее влияние на формирование структуры эпоксидно-силоксановых нанокомпозитов. Введение в эти золи добавок детонационного наноалмаза обеспечивает упрочнение формируемой структуры за счет образования более плотных массово-фрактальных кластеров и агрегатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 1. «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы нанотехнологий». Проект: «Методы малоугловой дифракции, спин-эхо малоуглового рассеяния и рефлектометрии поляризованных нейтронов и синхротронного излучения для диагностики структуры и магнитных свойств наноматериалов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Shilova O.A. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013: 68 (3) 387-410.
2. Schaefer D.W., Keefer K.D. // Phys. Rev. Lett. 1984: 53, 1383-1386.
3. Шилова О.А., Шилов В.В. // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. 2003: 1 (1) 9-83.
4. Khamova T.V., Shilova O.A., Kopitsa G.P., Almasy L., Rosta L. // Phys. Solid State. 2014: 56 (1) 105-113.
5. Хамова Т.В., Шилова О.А., Копица Г.П., Angelov B., Жигунов А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015: 12, 5-15.
6. Sukhyu K.M., Gomza Yu.P., Belyanovskaya E.A., Klepko V.V., Shilova O.A., Sukhyu M.P. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2015: 74, 472-481.

РАЗРАБОТКА БАРОМЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ЛАКТАТА АММОНИЯ

Шитова В.О., Батракова К.С., Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9 (1-я Миусская ул. 3),
e-mail: poloika-poloika@mail.ru*

Ключевые слова: мембраны, нанофильтрация, селективность, удельная производительность, культуральная жидкость, лактат аммония.

1. Введение

Получение биоразлагаемых полимеров – бурно развивающаяся область химической технологии.

Помимо целевого компонента – лактата аммония (ЛА) на стадии брожения бактерий в продукте (культуральной жидкости- КЖ) образуются высокомолекулярные органические кислоты, пептиды, сахара и др. Данные побочные продукты необходимо отделять от ЛА. [1].

Для решения этой задачи использовали процесс нанофильтрации [2,3].

Продолжением экспериментов стало определение влияния давления и температуры на удельную производительность, селективность мембран по высокомолекулярным соединениям (ВМС) и коэффициент извлечения ЛА из культуральной жидкости.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- максимально очистить КЖ от ВМС;
- максимально извлечь лактат аммония из КЖ;
- выбрать оптимальные рабочие параметры.

2. Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментов использовалась нанофильтрационная (НФ) пиперазинамидная мембрана (производство РМ Нанотх).

Опыты проводились на установке с плоской мембранной ячейкой.

3. Результаты и обсуждение

На первом этапе определили влияние рабочего давления на эффективность процесс очистки и извлечения ЛА (рис.1, табл.1).

При этом, температура КЖ (21-23 °С), величина рН (7,5-8,5) и скорость движения разделяемого раствора поддерживались постоянными.

Установка работала в циркуляционном режиме (концентрат возвращался в исходную ёмкость).

С ростом давления увеличивается удельная производительность, однако при давлении 25-35 атм график выходит на плато. Коэффициент извлечения же падает с ростом давления, а селективность по ВМС растет. Исходя из полученных данных, можно предположить, что оптимальное рабочее давление процесса находится в интервале 20-25 атм.

К факторам, определяющим саму возможность проведения процесса нанофильтрации, относится температура разделяемой КЖ.

Условия проведения эксперимента: P=25 атм; рН=7,5-8,5; движение исходного раствора поддерживалось постоянным (w=0,01 м/с).

Температура варьировалась в диапазоне 12 – 35 °С.

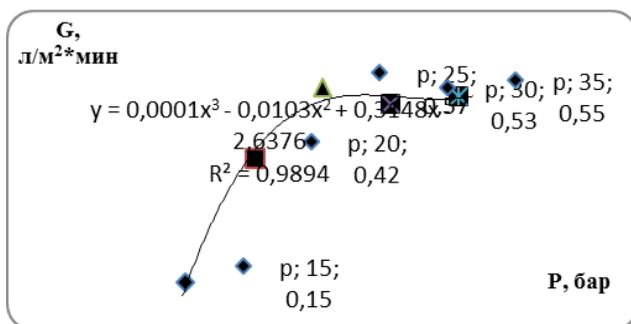


Рис. 1. Влияние рабочего давления удельную производительность НФ мембраны

Таблица 1. Зависимость селективности по ВМС и коэффициента извлечения ЛА от давления

P, бар	Ki, %, по лактату	φ, % по сух. прим
10	128	18,2
12	136	34,2
20	124	46,1
30	110	50,0
38	104	51,8

С ростом температуры увеличивается степень извлечения целевого продукта, однако селективность по сухим примесям падает. Удельная производительность с ростом температуры практически не изменяется, поэтому дополнительный подогрев КЖ не требуется и оптимальной температурой является $t=25\pm 5$ °С.

4. Выводы

Логичным с технико-экономической точки зрения рабочим давлением процесса является $P=20-25$ атм.

Определено, что оптимальной температурой проведения процесса является $t=25\pm 5$ °С, поскольку при этой температуре не происходит разложения целевого компонента, удельная производительность мембраны максимальна, достаточно высокая селективность по ВМС и высокий коэффициент извлечения по лактату аммония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Caixia Wang, Wei Ming, Daojiang Yan, Novel membrane-based biotechnological alternative process for succinic acid production and chemical synthesis of bio-based poly, *Bioresource Technology*, Volume 156, March 2014, pp: 6–13;
2. Hee-Geun Nam, Min-Gyeong Han, Sung Chul Yi, Optimization of productivity in a four-zone simulated moving bed process for separation of succinic acid and lactic acid, *Chemical Engineering Journal*, Volume 171, Issue 1, 15 June 2011, pp: 92–103;
3. Голованева Н.В., Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофльтрации : Часть 1. Механизм мембранного разделения в процессе нанофльтрации, *Химическая промышленность сегодня*, 2014г., N 1, С.47-52;

THE ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF NONWOVEN MATERIAL AS THE OBJECT OF TECHNOLOGICAL PROCESSING DURING DRYING

Kosheleva M.K.

*Moscow State University of Design and Technology
117997, Moscow, Sadovnicheskaya st., 33; e-mail: oxtpaxt@yandex.ru*

Keywords: drying, nonwoven Sorption-structural properties.

One of the most important properties of textile materials as the objects of hydrothermal treatment, including objects of drying, are their sorption and structural characteristics determined on the basis of experimentally obtained sorption-desorption isotherms.

The aim of the work is to determine the sorption-structural characteristics of nonwoven glued materials of different fibrous structure with different binders. Calculation of sorption and structural characteristics of the nonwoven glued material (NGM) was based on the experimental isotherms of sorption-desorption of water vapor.

Experimental sorption isotherms of the samples were recorded on a temperature-controlled vacuum sorption apparatus with a spring balance Mak-Ben-Bakr. For various NGM samples were calculated basic sorption-structural characteristics. Differential curves of the pore size distribution of the materials are show that the predominant pore radius in them is in the range of 0,35 to 0,8 nm – this indicates a high internal diffusion resistance in the drying process. To describe the sorption-desorption isotherms of textile materials can be used equation, which is based on geometric approach to the description of S-shaped curves.

Among the S-shaped curves are many types of sorption isotherms with two asymptotes, located parallel to each other on one of the coordinate axes.

To describe the sorption-desorption isotherms were used generalized equation of Sazhin B.S. and Reutskiy V.A. submitted in the form of:

$$U = 1 / (K (A-B)) \ln ((A-\varphi_m + \varphi) (\varphi_m-B)) / ((A-\varphi_m) (\varphi_m-\varphi-B)) \quad (1)$$

where U- the moisture content of the sample, %; φ – relative pressure of water vapor (relative humidity); A and B – the right and left asymptote to isotherm, expressed in terms of the relative pressure of water vapor; K – coefficient of proportionality; φ_m – the maximum value of φ .

To determine the parameters of equation (1), A, B and K on the basis of experimental desorption isotherm the method of nonlinear regression (Gauss-Newton method) was used. The parameters were calculated for NGM samples and fibrous canvas.

The analysis showed that the desorption isotherms, calculated using the equation (1) are in fairly good agreement with the experimental values, indicating the appropriateness of its use to describe sorption-desorption isotherms of nonwoven materials around the possible range of relative humidity changes.

LITERATURE

1. *Sazhin B.S., Kosheleva M.K., Sazhina M.B.* Washing and drying process of textile materials. М.: VPO MSUDT, 2013 – 213 p.
2. *Kosheleva M.K., Vlasov A.E.* Study of sorption properties of nonwoven glued materials // *Textiles*, № 1, 1992, P.30.
3. Analysis of the sorption properties of textile materials as objects of drying / *Sazhin B.S., Kosheleva M.K., Litvinova T.A., Olegla I.* // II collection of scientific research at MTI-LMTI. -M.-Liberec, 1983. P. 377-382.
4. Drying of nonwoven textile materials and ways to improve its effectiveness. Overview information CSRIITERLightind / *Kosheleva M.K., Malysheva M.F., Reutsky V.A. Sazhin B.S.* -M. 1990. 40 P.

DETERMINATION OF KINETIC COEFFICIENTS IN THE EXTRACTION PROCESS OF TECHNOLOGICAL IMPURITIES FROM TEXTILE MATERIALS DURING ITS CHEMICAL FINISHING

Rudobashta S.P.*, **Kosheleva M.K.****

**Russian State Agrarian University RSAU-MAA named after K.A. Timiryazev
127550, Russia, Moscow, Timiryazevskaya st., 49; e-mail: rudobashta@mail.ru*

***Moscow State University of Design and Technology
117997, Moscow, Sadovnicheskaya st., 33; e-mail: otxpaxt@yandex.ru.*

Keywords: systems with a solid phase, extraction, mass transfer and mass conductivity coefficients.

For calculation the kinetics of mass transfer processes in a solid phase systems (drying, adsorption, extraction) requires data of the coefficients of mass transfer and mass conductivity. Currently, these coefficients are found empirically, but it connected with certain difficulties. The lack of these data makes difficult kinetic calculation. The complexity of the experimental determination of the coefficients associated with the problem of measuring local concentrations and with dependence of mass conductivity coefficient from the concentration of the dispensed material.

The aim is to create a new method of determining the mass transfer coefficient β_c and depending of mass conductivity coefficient from the concentration of the distributed component $k = f(u)$ in system with a solid phase from the kinetic curve of the process, which does not require lack of external diffusion resistance in the latter case.

Methods of determining the mass transfer and mass conductivity coefficient (the latter as a function of mass content of distributed substance) from the kinetic curve were proposed for mass transfer processes in systems with a solid phase.

Method of determination $k = f(\bar{u})$ from the kinetic curve does not require the implementation of internal diffusion kinetic mode, which greatly simplifies the experiment.

The analysis of the kinetics of the extraction process of technological impurities from thick woolen fabric, cotton fabric, was done and the data of mass transfer and mass conductivity coefficients, showing the "performance" of the proposed methods were obtained.

It is shown that during extraction technology of impurities (during washing) from thick woolen and cotton fabrics to the speed of the process is influenced both internal and external diffusion resistance.

The obtained data by the mass transfer coefficients may be used in kinetic calculations of washing process of textile materials in chemical technology of its finishing.

LITERATURE

1. *Rudobashta S.P.* Mass transfer in a solid phase systems. M.: Chemistry. 1980. – 248 p.
2. *Sazhin B.S.* Washing and drying process of textile materials / B.S. Sazhin, M.K. Kosheleva, M.B. Sazhin. Moscow: VPO "MSUDT" 2013-301 p.
4. *Akselrud A.A., Lysyansky V.M.* Extraction. Solid-liquid system. L. Chemistry. 1974. – 255 p.
5. *Rudobashta S.P., Kosheleva M.K.* Determination of mass transfer and mass conductivity coefficients from the kinetic curves. Proceedings of the higher educational institutions. The technology of the textile industry. 6 № (360). 2015. p.151-156.
6. *Rudobashta S.P., Kosheleva M.K.* Determination of kinetic coefficients in the drying process and the hydrothermal treatment of materials // Theses of reports and messages of the 15th Minsk International Forum on Heat and Mass Transfer, Minsk, 23 – 26 May 2016.

Секция 8

*Аналитический контроль производства,
экологические проблемы
химической технологии*

Руководители – академик *Ю.А. Золотов*;
профессор *К.Ю. Шуняев*;
Ученые секретари – к.х.н. *И.Н. Киселева*;
к.х.н. *С.С. Дрябина*

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНИЯ В РАСТВОРАХ

Астафурова М.В., Астафуров В.И.¹

ГБОУ Гимназия 1542, г. Москва, ул. Авиаторов, д. 8, корп. 2,
e-mail: astafurova.maria@mail.ru

¹ ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности
и гигиены ФМБА России, г. Москва

Ключевые слова: цирконий, растворы, полимерная структура, исследование, индикаторный метод, четырехвалентный марганец.

Разработка методов контроля химического состояния циркония в растворах является актуальной задачей [1]. Решению этой задачи посвящена настоящая работа.

Научное обоснование и существо фотометрического индикаторного метода исследования полимерной структуры циркония в растворах. При проведении в водном растворе реакции Гияра образуется практически нерастворимый диоксид марганца, выпадающий в осадок [2]. Однако при проведении этой реакции в растворе нитрата циркония образующийся Mn(IV) при определенных условиях не выпадает в осадок, удерживаясь в составе жидкой фазы [3]. Седиментационная устойчивость растворов Mn(IV), стабилизированных цирконием, возрастает с увеличением отношения Zr(IV) : Mn(IV) и понижением кислотности.

В результате изучения данного эффекта было показано, что образующаяся в растворе система Zr(IV) – Mn(IV) является физико-химической системой типа «молекула в клетке», где «молекулами» являются ассоциаты гидратированного диоксида марганца, а «клетками» – ячейки трехмерной полимерной структуры полиядерных гидроксокомплексов циркония [4]. Предварительные исследования показали, что между ассоциатами диоксида марганца и гидроксокомплексами циркония отсутствует химическая связь; эти две структуры являются автономными, и взаимодействие между ними обусловлено только стерическими факторами и силами Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, интенсивно окрашенный Mn(IV), удерживаемый в растворе полимерной структурой циркония, может являться индикатором химического состояния циркония в растворе. При

этом осуществление контроля состояния циркония по аналитическому сигналу Mn(IV) не будет оказывать влияние на динамику процессов полимеризации и деполимеризации циркония и равновесие его форм в растворе. Предлагаемый метод контроля позволит проводить исследование полимерной структуры циркония в растворах с различной кислотностью и различным солевым составом и процессов деполимеризации полиядерных гидроксокомплексов циркония.

Примеры использования метода. Исследована динамика разрушения полимерной структуры циркония, сформированной в растворе с низкой кислотностью (~0,2 моль/л), при увеличении кислотности раствора до 2-10 моль/л. Описание эксперимента: аликвоту 0,25 мл исходного седиментационно устойчивого раствора Zr(IV) – Mn(IV) разбавляли (2-10) моль/л раствором азотной кислоты, переносили полученный раствор в стеклянную кювету и измеряли оптическую плотность (D) раствора при 750 нм, фиксируя изменение величины D во времени. Возрастание величины D по сравнению с ее начальным значением обусловлено образованием твердой фазы диоксида марганца, что свидетельствует о начале процесса разрушения (перестройки) полимерной структуры циркония (табл. 1). Время $t = t_1 - t_0$ является интервалом от момента разбавления исходного раствора (t_0) до момента возрастания величины D (t_1).

Определены интервалы кислотности, в которых происходит перестройка полимерной структуры циркония в растворах. Из представленных в табл. 2 данных следует, что в интервале кислотности 0,01-0,03 моль/л в растворе существует устойчивая полимерная структура циркония определенного строения. При увеличении кислотности свыше 0,03 моль/л начинается перестройка этой структуры. Новая полимерная структура сохраняет устойчивость в интервале кислотности 0,08-0,4 моль/л.

Таблица 1. Зависимость времени t , характеризующего начало процесса разрушения полимерной структуры циркония, от кислотности раствора

Кислотность, моль/л	10	8	6	4	2
Время t , мин	~3,8	7,5	19	29	~180

Таблица 2. Мольное отношение Zr(IV) : Mn(IV), необходимое для получения седиментационно устойчивого раствора Mn(IV) при различной кислотности

Кислотность раствора, моль/л	Мольное отношение Zr(IV) : Mn(IV)
0,01-0,03	0,6±0,05
0,04	≥1,8
0,05	≥2,6
0,06	≥4,3
0,07	≥5,2
0,08-0,4	6,5±0,5
0,5	≥8

Заключение. Предложен новый метод исследования полимерной структуры циркония в растворах. Индикатором состояния циркония является Mn(IV), удерживаемый в растворе полимерной структурой циркония. Преимущества метода: экспрессность, возможность исследования растворов во всем диапазоне концентраций циркония, отсутствие влияния на динамику процессов полимеризации и деполимеризации циркония. Применение метода позволяет получить информацию о составе и динамике формирования и разрушения полиядерных гидроксокомплексов циркония. Полученные данные могут быть использованы при разработке химико-технологических процессов и в аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965. – 241 с.
2. Лайтинен Г.А. Химический анализ. – М.: Химия, 1966. С. 397.
3. Астафуров В.И., Вацман А.А., Коляда Н.С. // Авт. свид. на изобретение № 1117285 (СССР). – Заявл. 18.02.1983. Класс С 01 G 45/08.
4. Астафуров В.И. Стабилизация азотнокислых растворов марганца(IV) нитратом циркония // ФЭН-НАУКА. 2012. № 12 (15). С. 5-7.

ФИЗИКО-ХИМИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ В ТЕПЛООБМЕННИКАХ СИСТЕМ ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ

Васильев А.М., Васильева Л.В.

ФГБОУ ВО «КубГУ»,

Краснодар, ул. Ставропольская 149, e-mail: kavkaz98@list.ru

Ключевые слова: отложения, фазовый состав, карбонаты кальция и магния, сульфаты.

Появление отложений и накипи в теплообменниках и трубопроводной арматуре – неизбежный и прогрессирующий во времени процесс, их образование приводит к ухудшению процесса теплопередачи, возрастанию расхода топлива, увеличению выбросов вредных веществ в атмосферу и водоемы. Нами проведены исследования элементного и фазового состава отложений, образовавшихся в теплотехническом оборудовании ряда предприятий Краснодарского края (районы Черноморского побережья и зона предгорья), для диагностирования состояния используемой воды и теплотехнического оборудования, а также обоснования и выбора экологически безопасных методов борьбы с образовавшимися отложениями.

Для контроля процесса образования отложений в системах горячего водоснабжения изучали влияния химического состава и рН природной воды, температуры, давления и скорости потока на морфологию отложений карбоната кальция, который является основным компонентом (90–95%). Структуру и фазовый состав отложений устанавливали рентгенофазовым методом. При соотношении содержания в воде $Mg:Ca = 1:20$ и рН 7.0–7.5 образуются отложения, которые имеют ярко выраженную кристаллическую структуру кальцита в виде $CaCO_3$, а при соотношении 1:3 и рН 7.8–8.0 происходит изменение параметров ячейки кальцита за счет частичной замены атомов Ca на Mg с образованием новой формы кальцита в виде $(Ca_{0.936}Mg_{0.064})CO_3$, которая способствует формированию арагонита. Доля арагонита и аморфной фазы в отложениях растет с увеличением содержания Mg^{2+} в соотношении Mg^{2+}/Ca^{2+} . Арагонит имеет более мелкие кристаллы, отложения из него представляют собой более рыхлые структуры, чем у кальцита, потому легче уносятся потоком воды и меньше оседают на стенках

оборудования. При использовании слабоминерализованной природной воды с $\text{pH}=7.0$ на процесс образования отложений влияют ионы SO_4^{2-} , которые при соотношении содержания $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 1:1 создают равновесную систему $\text{SO}_4^{2-}-\text{Ca}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}$. В этом случае образование отложений на поверхности теплотехнического оборудования при температурах $45-75^\circ\text{C}$ в виде кристаллических фаз карбонатов не наблюдается. Однако имеет место коррозия оборудования вследствие содержания в природной воде растворенного кислорода и углекислого газа.

На формирование структуры отложений оказывают существенное влияние соотношения концентраций ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} и SO_4^{2-} . Полученные данные могут быть использованы для оптимизации способов удаления и предотвращения образований отложений.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИСТАМИНА В КОНСЕРВАХ ИЗ РЫБ ТРИБЫ THUNNINI МЕТОДОМ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Васинов В.В.¹, Выговтов А.А.¹, Бурмистров В.В.²

¹ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого»,
г. Санкт-Петербург, ул. Новороссийская д.50, 194021,
e-mail: vl.vasipov@gmail.com

²Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета,
Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Энгельса 42а, 404121

Ключевые слова: гистамин, гистидин, тунец, безопасность.

Гистамин (4-(2-аминоэтил)-имидазол/ β -имидазол-этиламин), химическая формула $C_5H_9N_3$ – биогенный амин, образующийся в рыбе и рыбной продукции при декарбоксилировании гистидина под действием гистидиндекарбоксилазы которую, продуцируют гистаминообразующие бактерии [1, 2, 3, 4].

Гистамин можно отнести к специфичным показателям безопасности для продукции из рыб семейства Salmonidae (лососевые), Scombridae (скумбриеовые), Clupeidae (сельдевые), Engraulidae (анчоусовые), Coryphenidae (корифеновые), Pomatomidae (луфаревые), Scombresosidae (скумбрещуковые) [1, 3, 4].

Степень накопления гистамина в рыбной продукции зависит от концентрации гистидина в тканях рыб, семейства и рода рыб, возраста, способа разделки, вида готовой продукции, наличия фермента гистидиндекарбоксилазы и условий хранения [1, 2, 4].

Особенностью гистамина является его стойкость к воздействию высоких температур. Гистамин не разрушается при стерилизации и поэтому полностью сохраняется в стерилизованной продукции, в том числе и рыбных консервах. Также отмечено увеличение массовой доли гистамина в консервах из рыб семейства скумбриеовые и лососевые в процессе хранения [1, 2, 4].

Предельно допустимое содержание гистамина на территории Таможенного союза устанавливается техническим регламентом ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» на уровне не более 100 мг/кг для всех видов продукции из рыб: тунец, скумбрия, лосось, сельдь [5].

Тунцы – группа морских рыб, образующая трибу Thunnini в семействе скумбриевых (Scombridae). В трибу включают 15 видов, принадлежащих к 5 родам. Из мяса тунцов изготавливают различную деликатесную продукцию, в том числе консервы [4, 5].

Целью работы являлось исследование содержания гистамина методом иммуноферментного анализа, в консервах «Тунец натуральный» реализуемых в розничной торговой сети г. Санкт-Петербурга.

В качестве объектов исследования были выбраны консервы «Тунец натуральный» следующих производителей: Россия, ООО «ВЕСТРЫБПРОМ-БЭСТ», торговая марка «Мыс Таран»; Россия, ООО «Русский рыбный мир», торговая марка «Спецзаказ Консервы»; Россия, ООО «Балт-Фиш плюс», торговая марка «Фрегат»; Тайланд, Голден Прайз Кэнинг Ко, торговая марка «Baleno Premium»; Тайланд, Голден Прайз Кэнинг Ко, торговая марка «Sunfeel»; КНР, Донгшан Донги Фудс Ко, торговая марка «Штурвал». С момента выработки исследуемых консервов прошло не более 3 месяцев. Отбор проб проводили согласно действующей нормативно-технической документации.

Количественное определение гистамина проводили методом иммуноферментного анализа с использованием микропланшетного ИФА-анализатора используя набор Ridascreen Histamin (производство фирмы Ар-Биофарм/R-Biopharm, Германия) в соответствии с МУК 13-7-2/1874 «Количественное определение гистамина в рыбе с помощью тест-системы Ридаскрин Гистамин (Ridascreen Histamin)». Метод заключается в количественном переводе гистамина, извлечённого из пробы, ацилирующим агентом в N-ацилгистамин, после чего добавляют вторичные антитела, меченные пероксидазой, для связывания их в комплекс антитело-гистамин. После этого вносят в лунки ферментный субстрат и хромоген, затем проводят инкубацию. Связанный ферментный конъюгат переводит бесцветный хромоген в окрашенные в синий цвет продукты реакции. Внесение стоп-раствора вызывает переход окраски от синей к желтой. Далее проводят измерение оптической плотности фотометрически при длине волны 450 нм. Оптическая плотность обратно пропорциональна концентрации гистамина в пробе. Специфичность метода составляет 100 %.

Результаты по определению содержания гистамина в консервах «Тунец натуральный» представлены в таблице.

Таблица. Фактическое содержания гистамина в исследуемых образцах консервов «Тунец натуральный»

Наименование образца	Страна производства	Норма ПДС по ТР ТС мг/кг, не более	Фактическое содержание, мг/кг
Мыс Таран	Россия	100,00	6,545
Спецзаказ	Россия		4,413
Фрегат	Россия		4,615
Baleno	Таиланд		< 2,500
Sunfeel	Таиланд		< 2,500
Штурвал	КНР		< 2,500

Приведенные в таблице данные показывают, что в исследованных образцах консервов «Тунец натуральный», приобретённых в розничной торговой сети г. Санкт-Петербурга содержание гистамина не превышает норму предельно допустимого содержания установленную ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».

ЛИТЕРАТУРА

1. Швидкая З.П., Давлетишина Т.А. Гистамин как показатель безопасности продукции из сайры тихоокеанской // Биотехнологии и общество в XXI веке (15-18 сентября 2015): тр. междунар. науч.-практ. конф. им. А.А. Ильичева, Барнаул, 2015. С. 300-303
2. Подсосонная М.А., Родина Т.Г. Проблема гистамина в рыбной продукции / Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2004. №1. С.30-33
3. Джеймс М. Джей, Мартин Дж. Лёссер, Давид А. Гольден. Современная пищевая микробиология. Москва, 2011. С.864- 866
4. Joint FAO/WHO expert meeting on the public health risks of histamine and other biogenic amines from fish and fishery products. 23–27 July 2012, FAO Headquarters, Rome. Meeting Report. The Food and Agriculture Organization (FAO) of the United States and the World Health Organization (WHO), Rome. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.fao.org>.
5. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции». [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.eaeunion.org>.

СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ В FCC-ПРОЦЕССЕ

Гаврилова Е.А., Климович А.А., Темиргалиева А.К.

ФГБОУ ВПО "ОмГУ им. Ф. М. Достоевского", г. Омск
644089, г. Омск, 6-ой Новосёловский переулок д. 3.
e-mail: gavrilova.e.a.19@gmail.com

Ключевые слова: FCC-процесс, экология, бетон, катализаторная пыль.

Снижение экологической нагрузки – важная задача для современного производства. Каталитический крекинг (КК) – один из важнейших процессов нефтепереработки, а установки КК являются одними из главных загрязнителей в данной отрасли. В ходе FCC-процесса (крекинга углеводородов с псевдоожиженным микросферическим катализатором) образуется катализаторная пыль, которая выбрасывается с дымовыми газами через трубу регенератора в атмосферу и приводит к её загрязнению. Захоронение на промполлигонах пыли 4 класса опасности, уловленной блоком очистки, ведет к увеличению геоэкологической нагрузки – к загрязнению поверхностно-подземных вод и растительно-почвенного покрова. Для снижения уноса пыли КК монтаж дополнительного пылеулавливающего оборудования (циклона, электрофильтра или рукавного фильтра) приведет к уменьшению загрязнения атмосферы, при этом увеличивается количество уловленной пыли, возрастает нагрузка на полигон с соответствующим ростом экономических затрат предприятия.

В данной работе рассмотрен вариант утилизации пыли катализатора крекинга, состоящей из матрицы-носителя, активного компонента-цеолита, вспомогательных добавок, в том числе и РЗЭ (лантана). Предлагается ее вовлечение в производство строительных материалов. Анализ на радиоактивность показал, что удельная эффективная активность пыли КК не предполагает ограничений по радиационным параметрам. Изучение дисперсного состава пыли седиментационным методом показало, что система монодисперсна с преобладающим размером частиц 11 мкм, при этом насыпная плотность пыли $\rho_n=0,794$ г/см³, кажущаяся $\rho_k=1,56$ г/см³, истинная $\rho_{ист}=2,30$ г/см³.

Пыль КК может быть использована в качестве добавки при производстве легких бетонов. Для изучения свойств таких бетонов были изготовлены образцы, в которых 10%, 20% и 30% цемента заменены соответственно катализаторной пылью. Затем полученные образцы бетона были испытаны на прочность при изгибе и сжатии: лучший результат показал образец, содержащий 90% цемента и 10% пыли, причем он обладает лучшими характеристиками, чем бетон М-200, но не соответствует марке М-250 (по показателю прочности при сжатии). Бетон, полученный по этой рецептуре, предлагается использовать для изготовления малых архитектурных форм – цветочных вазонов, дорожек и бордюрного камня.

Таким образом, утилизация промышленного отхода – пыли КК в качестве заменителя цемента при производстве легких бетонов позволит снизить как экологическую нагрузку нефтеперерабатывающих предприятий, так и материальные затраты производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глазов А.В., Генералов В.Н., Горденко В.И., Доронин В.П., Дубков И.В. Новые катализаторы каталитического крекинга серии "Люкс": опыт разработки, производства и эксплуатации на ОАО "Сибнефть- Омский НПЗ" Рос. хим. ж., 2007, с. 57-59.
2. Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов н/Д: Феникс, 2007. 368 с.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ДОРОЖНОЙ ОДЕЖДЫ В УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

Габышев М.В., Лебедев М.П., Степанов С.П., Сивцев П.В.

*ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет
им. М.К. Аммосова», Автодорожный факультет, 677007 Республика Саха (Яку-
тия), г. Якутск, ул. Красильникова, 13, каб.23, d1aford@mail.ru*

Ключевые слова: численное моделирование, температурные трещины, дорожная одежда.

Развитие региона невозможно без транспортной отрасли. Она является одним из главнейших отраслей хозяйства. В Республике (Саха) Якутия автомобильный транспорт по сей день остается основным видом перевозок. В настоящее время идет бурная автомобилизация населения и повышение грузоподъемности автомобилей, что в свою очередь ведет к повышению требованиям дорожных покрытий.

Одними из основных параметров и характеристик, определяющих транспортно-эксплуатационное состояние автомобильной дороги, являются прочность и ровность дорожной одежды. На данный момент в Республике Саха (Якутия) самым распространённым дефектом дорожного покрытия являются температурные трещины. Это трещины, возникающие в результате охлаждения и сопротивления покрытия температурным деформациям.

Одним из передовых способов релаксации напряжений, возникающих в слоях асфальтобетонного покрытия, из-за перепада температур является использование дорожных геосеток. Дорожные геосетки представляют собой армирующие геосинтетические рулонные материалы, основу которых составляют полимерные нити. К сожалению, опыт использования этих материалов в условиях Крайнего Севера показал, что геосетки не в полной мере армируют нежесткие дорожные одежды, и температурные трещины продолжают появляться.

Для анализа причин возникновения этого дефекта, необходимо знать напряженно-деформированное состояние покрытия, при различных температурных режимах работы.

Наиболее эффективным способом прогнозирования, расчета и анализа напряжений и деформаций в конструкциях является метод конечных элементов. Это метод, использующий математические задачи для описания состояний сложных физических систем, путем разбивания системы на конечное количество подобластей.

В данном докладе показаны результаты подсчета напряженно-деформированного состояния и температурного режима работы дорожного покрытия и его основания программным комплексом FEniCS.

**ЭЛЕКТРОСПРЕЙ С УПРАВЛЯЕМОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ
В ИСТОЧНИКЕ ИОНОВ (ЭРИАД) – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ЭЛЕМЕНТНО-ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ**

**Галль Л.Н.¹, Фомина Н.С.^{1,2}, Масюкевич С.В.¹, Галль Н.Р.^{1,2},
Кулешов Д.О.¹**

¹ – Физико-Технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, 94021, Россия, e-mail: gall@ms.ioffe.ru

² – Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург, 190103, Россия

Ключевые слова: масс-спектрометрия, элементный анализ, электро-спрей, фрагментация, атомизация.

В настоящее время масс-спектрометрия, наряду с оптической эмиссионной спектроскопией, остается основным методом элементного анализа, причем по аналитическим характеристикам, таким как чувствительность и пределы детектирования, масс-спектрометрия выступает вне конкуренции. Наиболее распространенным источником ионов, используемым в абсолютном большинстве современных коммерческих элементных масс-спектрометров, является источник с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ИСП МС). Метод ИСП обеспечивает низкие пределы детектирования и пригоден для большей части элементов периодической таблицы, за исключением инертных газов, галогенов и таких электроотрицательных элементов как С, N, O, P, S. Однако главным недостатком метода являются значительные интерференции ионов анализируемых веществ с продуктами плазмохимических реакций – молекулярными ионами, в том числе с участием аргона, на котором горит плазма. Кроме того, примеси в аргоне воспроизводятся в масс-спектре, но не сами по себе, а как продукты сложнейших неравновесных плазмохимических реакций, и для их устранения необходимо приходится использовать очень чистый аргон и очень чистые реактивы, что существенно удорожает анализы. Проблемы, вносимые в анализ методом ИСП МС в значительной степени снимаются применением масс-спектрометров высокой разрешающей способности, но при этом существенно снижается чувствительность и в разы повышается стоимость прибора.

Предложенный нами новый метод элементно-изотопного анализа снимает большую часть недостатков ИСП МС. Из-за простоты своей реализации он является доступным для отечественного масс-спектрометрического приборостроения и позволяет сделать это направление лидирующим в мировом элементном аналитическом анализе. Ионизация пробы происходит методом электрораспыления, не порождающим никаких побочных продуктов, а основным фактором, определяющим атомизацию молекул пробы, является приложенное между соплом и скиммером напряжение ΔU . Его величина позволяет изменять вид масс-спектра от спектра молекулярных ионов до атомизированного масс-спектра в едином анализе. Это дает уникальную масс-спектрометрическую возможность в одном измерении проводить и молекулярный, и элементно-изотопный анализ пробы. Атомизация молекулярных ионов в газодинамическом интерфейсе достигается при приложении между соплом и скиммером достаточно высокой разности потенциалов – до 1 кВ. Фокусировка ионов в отверстие скиммера осуществляется путем введения в интерфейс дополнительного кольцевого электрода, не нарушающего газодинамическое течение между соплом и скиммером.

На рис.1 приведен масс-спектр группы металлов, взятых в единой пробе в виде раствора их солей равной концентрации, отобранных по следующему признаку: все эти металлы по самым раз-

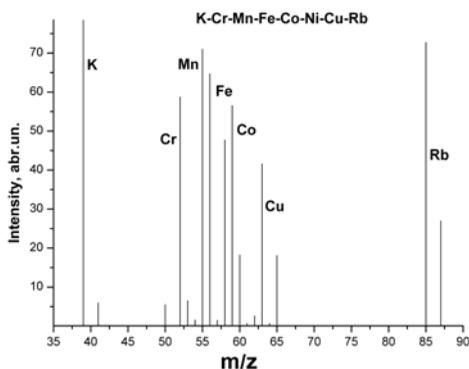


Рис.1. Масс-спектр раствора, содержащего соли R-Cr-Mn-Fe-Ni-Cu-Rb при равной концентрации катионов в растворе

личным причинам являются наиболее сложными при элементном анализе методом ИСП МС.

Как видно из рисунка, в масс-спектре присутствуют только пики, отвечающие полному спектру изотопов анализируемых металлов. Различие амплитуд пиков связано с процессами распыления пробы, и нуждается в дополнительном изучении.

Однако, несмотря на наблюдаемые дискриминации по массе, проявляющиеся в различии интенсивности для различных катионов (хотя все они лежат в пределах одного порядка), для каждого из измеренных веществ наблюдалась хорошо воспроизводящаяся линейность в пределах измерений от 10^{-4} М до 10^{-8} М. При этом условия линейности соблюдались для всех ионов, от самых легких до самых тяжелых

Таким образом, показано, что метод ЭРИАД в управляемой атомизацией позволяет получать масс-спектры солей металлов в широком диапазоне масс и концентраций. При этом для всех веществ наблюдаются масс-спектры, свободные от примесей и интерференционных наложений, а амплитуды измеряемых пиков в масс-спектрах всех веществ линейно изменяются с концентрацией, по крайней мере, в пределах 4 порядков. При высоких ΔU наблюдается атомизация солей до чистых металлов, позволяющая проводить их изотопный анализ.

Работа выполнялась по программе Фундаментальных исследований РАН «Химический анализ и исследование структуры веществ: фундаментальные основы и новые методы»

ЛИТЕРАТУРА

1. Баженов А.Н., Галль Л.Н., Масюкевич С.В., Бердников А.С., Галль Н.Р. Особенности атомизации бериллия в масс-спектрометрическом интерфейсе ЭРИАД; ПЖТФ 2015, т.41 в.7, с. 45-52.
2. L.N.Gall, N.S.Fomina, R.Giles, S.V.Masukevich, O.A.Beliaeva, N.R.Gall; Electrospray mass spectrometry with controlled in-source atomization (ERIAD) as a promising elemental method: evaluation of analytical features; Eur. J. Mass Spectrom. 2015, Vol. 21, No. 4, pp 353-359.

ВАРИАНТ УТИЛИЗАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРПАРАФИНА МАРКИ ХП-52

Греднев Д.О., Зотов Ю.Л.

*Волгоградский государственный технический университет,
Россия, 400131, Волгоград, пр. им. Ленина, 28, www.vstu.ru*

Ключевые слова: производство хлорпарафинов, утилизация, хлористый водород.

Одной из хлорпотребляющих технологий в промышленности получения хлора и каустика является производство хлорпарафинов. В последние годы разработаны хлорпарафины различных марок, с различным содержанием связанного хлора, позволяющее эффективно использовать получаемые продукты в изделиях промышленного и бытового назначения. Хлорпарафины характеризуются низкой токсичностью, умеренной стоимостью, хорошими технологическими качествами. Их производство достаточно хорошо обеспечено сырьем. Хлорпарафины используются в различных отраслях и технологиях, например:

- в производстве пластизолой и паст ПВХ, в качестве пластификатора эмульсионной смолы;
- в качестве жидкого наполнителя для снижения себестоимости пластифицированных полимерных продуктов (в зависимости от рецептуры содержание парафина хлорированного может достигать 2 – 53%);
- в качестве вторичных пластификаторов ПВХ композиций при производстве кабельных и обувных пластикатов;
- при производстве красок (ЭД эмали, акриловые краски, алкидные краски, дорожные краски, автоэмали, силикатные эмали) [1].

Мировое производство хлорпарафинов составляет более 300 тыс. т в год [2]. Доля России составляет около 7%, при этом Россия импортирует хлорпарафины. Выпуск хлорпарафинов в РФ осуществляется на трех предприятиях:

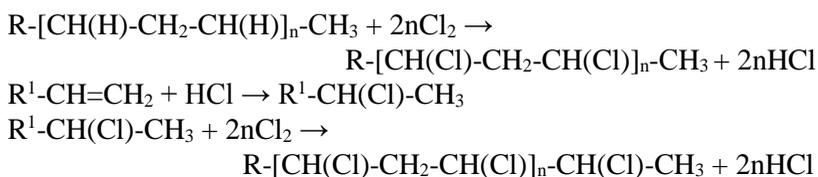
- ОАО «Химпром», г.Новочебоксарск;
- ОАО «Каустик», г.Волгоград.
- ОАО «Каустик», г.Стерлитамак

Один из товарных хлорпарафинов – хлорпарафин марки ХП-52, производится жидкофазным хлорированием парафина при темпе-

ратуре 100 – 120 °С, время реакции 20 ч, в вертикальном цилиндрическом эмалированном аппарате, снабжённом рубашкой и мешалкой. Достоинствами данного способа являются низкая температура, относительная простота реализации процесса. Недостатком данного способа является невысокая скорость протекания химического превращения, образование значительного количества хлороводорода, который необходимо утилизировать. Сырьевая база производства хлорпарафина – жидкие n-парафины фракции C₁₄-C₁₈ и хлор, что в условиях постоянного роста цен на парафины ведет к увеличению себестоимости продукта.

С целью снижения себестоимости продукции, расширения сырьевой базы и поиска возможности целевого использования образующегося хлористого водорода предлагается использовать образующийся хлористый водород для получения жидких хлорпарафинов взаимодействием α-олефинов фракции C₁₈-C₂₈ с абгазным хлористым водородом в присутствии каталитических количеств воды с последующим хлорированием полученного продукта хлором [3] или использование его в качестве товарного продукта.

Схема химических превращений по предлагаемому варианту может быть представлена следующим образом:



Принципиальная технологическая схема реализации данного метода может быть представлена следующим образом:

Парафин поступает в реактор хлорирования Р-1, где протекает реакция термического радикального хлорирования с получением хлорпарафина марки ХП-52. Хлористый водород, выделяющийся в ходе реакции, из реактора Р-1 направляется в реактор гидрохлорирования Р-2, где взаимодействует с фракцией альфа-олефинов. Далее полученный продукт, соответствующий товарному хлорпарафину марки ХП-13, направляется либо, на дохлорирование в реактор 1, либо на склад как товарный продукт, хлорпарафин марки ХП-13.

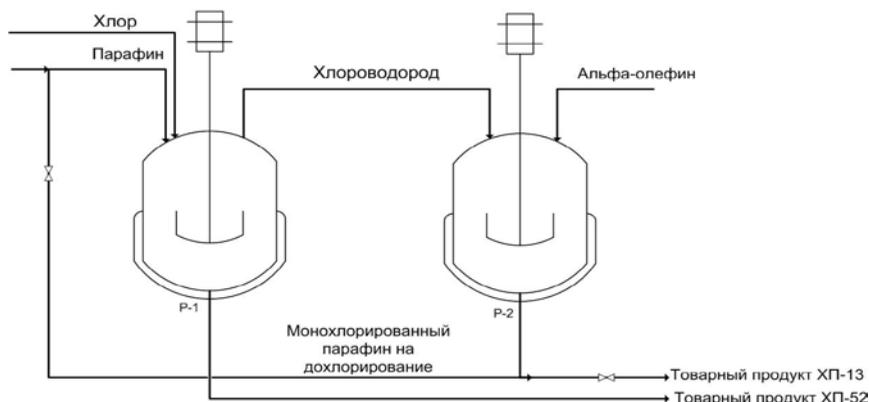


Рис. 1. Принципиальная схема реализации процесса утилизации хлористого водорода в процессе получения хлорпарафина марки ХП-52

Результатом процесса является уменьшение количества хлороводорода, направляемого на получение абгазной соляной кислоты, на 60% (при соотношении парафин – олефин 1:1) по сравнению с методом хлорирования чистых парафинов; уменьшение затрат на углеводородное сырье на 40%, так как фракция альфа-олефинов является отходом производства при олигомеризации этилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зотов, Ю.Л.* Окисление промышленных хлорпарафинов кислородом воздуха. / Ю.Л.Зотов, Н.А. Бутакова, Ю.В.Попов / Монография // ВолгГТУ. Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ, 2014. 124 с.
2. Хлорированные парафины. Обзор производства в СНГ. Электронный журнал «Евразийский химический рынок» <http://www.chemmarket.info>. 2008,12.
3. Пат. 2266891 Российская Федерация, МПК С07С19/01, С07С17/10. Способ получения твердого хлорпарафина марки хп- 1100 /Дмитриев Ю.К., Рысаев У.Ш. Рысаев В.У, Рысаев Д.У, Расулев З.Г, Гильмутдинов А.Т, ; ЗАО "Каустик" (RU), 2004115428/04, 21.05.2004; Опубликовано: 27.12.2005

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОР – И ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ЗЕРНЕ И ЗЕРНОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Грибанов Е.Н., Саунина И.В., Оскотская Э.Р.

*ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет
имени И.С. Тургенева»*

*РФ, 302026, г. Орёл, ул. Комсомольская, д. 95,
e-mail: saunina-inna@rambler.ru*

Ключевые слова: пестициды, цеолит, зерно, ГХ-МС.

Проблема разработки надежных, экономически доступных и простых в исполнении способов определения фосфор- и хлорорганических пестицидов в зерне и зерновой продукции остается актуальной [1]. Для определения веществ данной группы в следовых количествах широкое применение нашли хроматографические методы анализа после пробоподготовки по QuEChERS [2]. Основным требованием к реализации данного способа является высокая чистота экстракта, которая достигается путем устранения матричного эффекта дорогостоящими импортными сорбционными материалами.

В настоящей работе представлена методика определения хлорорганических и фосфорорганических пестицидов в зерне и зерновой продукции методом газовой хроматографии (ГХ) с масс-спектрометрическим (МС) детектированием после нивелирования матричного эффекта природным цеолитом – экономически доступного, импортозамещающего и эффективного с позиции химического анализа материала.

Контроль концентрации пестицидов осуществляли хроматографическим способом (газовый хроматограф Agilent 7890A с МС-детектором Agilent 5975C; капиллярная хроматографическая колонка HP-5MS). В качестве стандартов фосфорорганических (фенитроотион, хлорпирифос, диметоат, малатион, пиримифос-метил) и хлорорганических пестицидов (α -, β -, γ – ГХЦГ, гексахлорбензол, ДДЕ, ДДД, ДДТ) использовали ГСО. Химический состав природного цеолита приведен в [3].

Нами систематически изучена сорбция (статический режим при периодическом перемешивании) указанных выше пестицидов из растворителей наиболее широко применяемых в практике для экс-

тракционного извлечения данных аналитов из зерна и зерновой продукции: ацетон, ацетон-вода (1:1), гексан, ацетонитрил. Установлено, что при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ за 10 минут (время контакта фаз при пробоподготовке) степень извлечения пестицидов из ацетона и системы ацетон:вода(1:1) составляет 3.5-4.5 %, а из гексана и ацетонитрила 11-13%.

С целью сокращения объема используемых органических растворителей в химическом анализе и учитывая степень извлечения пестицидов далее в качестве экстрагента нами выбрана смесь ацетон:вода (1:1). Изучена сорбция сахарозы и крахмала (основные макрокомпоненты зерна и зерновых продуктов, переходящие в экстракт при пробоподготовке) из данной системы цеолитом. Установлено, что степень извлечения сахарозы за 10 минут достигает 88-90%, а крахмала 37-40%.

На основе полученных данных разработана методика определения фосфор- и хлорорганических пестицидов в зерновых культурах. Методика основана на пробоподготовке образцов по методу QuEChERS с последующей очисткой экстракта цеолитом и определении аналитов методом ГХ-МС. Правильность разработанной методики проверена методом «введено-найдено» на образцах зерна и зерновой продукции. Достоинствами предлагаемой методики являются высокая чувствительность (предел количественного обнаружения аналитов составляет 0.005 мг/кг), воспроизводимость результатов s_r не превышает 0.02), простота исполнения, экономическая доступность и возможность замены импортных сорбционных материалов.

Методика может быть использована в практике лабораторий, осуществляющих мониторинг содержания остаточных количеств пестицидов в растениеводческой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров Л.А., Яблоков А.В. Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку. М.: Наука, 1999. 462 с.
2. Anastassiades M., Lehota S.J., Stajnbaher D., Schenk F. // J. AOAC Internat. 2003. V. 86. P. 412-431.
3. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р. //«Ученые записки Орловского государственного университета. Серия: Естественные, технические и медицинские науки». 2012. № 6 (50). С. 90-92.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Денисова М.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения Российской академии наук,
659322, e-mail: aniram-1988@mail.ru*

Ключевые слова: комплексная схема, гидротропный способ.

На сегодняшний день развитие химической технологии идет по пути комплексного использования сырьевых ресурсов, применения непрерывных и безотходных процессов с учетом экологической безопасности окружающей среды. В связи с этим перед исследователями стоит задача по созданию комплексных безотходных или малоотходных схем переработки растительного сырья в полезные продукты.

Гидротропный способ переработки растительного сырья отвечает предъявляемым требованиям, является безопасным для окружающей среды, малоотходным и позволяет одновременно получать два биополимера: целлюлозу и лигнин. Кроме того, гидротропный способ предполагает задействовать растительное сырье недревесного происхождения, такое как растительные отходы сельскохозяйственной переработки (солома пшеницы, овса, льна-межеумка, шелуха овса) и энергетические растения (мискантус), которые относятся к быстро возобновляемым сырьевым источникам.

На основании ранее проведенных исследований [1-4] в настоящем сообщении предлагается схема комплексной переработки растительного сырья недревесного происхождения гидротропным способом (рисунок 1).

На *I стадии* проведена предварительная подготовка растительного сырья к процессу гидротропной обработки: солому и мискантус измельчали в сечку с размером частиц 10-15 мм, шелуха овса была обработана водой температурой 50-60 °С с целью удаления белковой муки и высушена при комнатной температуре до влажности 8-10 %.

II стадия заключалась в обработке растительного сырья гидротропным реагентом (водным раствором C_6H_5COONa) при заданных параметрах процесса. В процессе гидротропной обработки происходила делигнификация растительного материала. На выходе получена реакционная масса, состоящая из жидкой и твердой фазы.



Рис. 1. Комплексная схема переработки растительного сырья недревесного происхождения

На *III стадии* показаны операции выделения целлюлозы и лигнина и возможные пути их дальнейшего применения. После отжима реакционной массы на механическом прессе получен твердый остаток, который представляет собой техническую целлюлозу по основным характеристикам сопоставимую с целлюлозой, полученной после сульфатной варки (сравнение проведено по содержанию лигнина и пентозанов). Выделенная целлюлоза может найти применение в качестве бумажных полуфабрикатов, в получении глюкозных гидролизатов или после дополнительной отбеливки в синтезе нитратов целлюлозы [1-4].

Жидкий остаток представляет собой отработанный варочный раствор, содержащий лигнин. Выделение лигнина из варочного раствора не представляет трудностей и заключается в разбавлении раствора водой в трехкратном количестве и фильтровании, выпавшего в осадок лигнина. Преимущества гидротропного способа заключаются в возможности многократного использования варочного раствора. Варочный раствор после извлечения из него лигнина упаривается до исходной концентрации и возвращается в процесс

варки. Полученный лигнин может рассматриваться как ингредиент композиционных материалов в качестве связующего компонента в древесно-стружечных плитах [5] и представлять интерес как компонент жидких моторных топлив [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Денисова М.Н.* Гидротропная делигнификация недревесного сырья: диссертация ... на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.21.03 / Сибирский государственный технологический университет. Бийск, 2014.
2. Пат. 2456394 Россия, С 1. Способ переработки целлюлозосодержащего сырья / В.В. Будаева, М.Н. Денисова, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович. – № 2010150360/05; заявлено 08.12.2010; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. – 13 с.
3. *Denisova M.N., Budaeva V.V., Pavlov I.N.* Pulps isolated from Miscanthus, oat hulls, and intermediate flax straw with sodium benzoate // The Korean Journal of Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 32. – № 2. – P. 202-205.
4. *Денисова М.Н., Павлов И.Н., Будаева В.В., Сакович Г.В.* Структурно-размерные характеристики волокон гидротропной целлюлозы // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4, Т. 1. – С. 83-87.
5. *Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В., Пархоменко Д.А.* Получение ацетонлигнина из гидротропного лигнина // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 154-158.
6. *Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В.* Деполимеризация ацетонлигнина метанолом в сверхкритических условиях // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 159-162.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ – ПАВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Духанина Е.Г., Шулевич Ю.В., Навроцкий А.В., Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет,
г. Волгоград, пр. Ленина 28, dukhanina.ek@yandex.ru*

Ключевые слова: полиэлектролит, поверхностно-активное вещество, флокуляция, сточные воды.

Уникальные свойства полимерных электролитов, такие как возможность образовывать полиэлектролитные комплексы, высокая и практически универсальная флокулирующая способность, бактерицидные свойства, характерные, в частности, для катионных полиэлектролитов (ПЭ) обуславливают неослабевающий интерес к дальнейшему изучению свойств синтетических ПЭ и их систем в сочетании с поверхностно-активными веществами (ПАВ). Продукты взаимодействия полиэлектролитов с ПАВ могут являться новыми материалами, применяющимися в различных областях промышленности. Одним из перспективных направлений использования комплексов ПЭ-ПАВ является очистка и осветление сточных вод, содержащих эмульгированные органические вещества.

Сочетая свойства катионных флокулянтов и солюбилизующую способность ПАВ, комплексы подобного типа способствуют более быстрому и полному разделению дисперсий. При этом, несомненным преимуществом комплексов как реагентов для очистки воды, является тот факт, что формируемый в сточной воде стехиометричный комплекс ПЭ-ПАВ, является нерастворимым в воде, и, следовательно, он не может являться стабилизатором дисперсной системы, кроме того его можно легко выделить из нее.

Цель данной работы заключается в исследовании возможности применения комплексов ПЭ-ПАВ на основе политриметил[метакрилоксиэтил]аммоний метилсульфата и додецилсульфата натрия (ДДС) для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические вещества.

Исследуемый в работе ПЭ получали свободнорадикальной полимеризацией триметил[метакрилоксиэтил]аммоний метилсульфата в водном растворе с использованием в качестве инициатора 2,2'-

азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид. ДДС производства Amresco использовали без предварительной очистки.

Флокулирующую способность комплексов ПЭ-ПАВ оценивали на модельных и реальных сточных водах. Модельные сточные воды, получали диспергированием печени трески в дистиллированной воде, варьируя содержание жира, путем диспергирования в дистиллированной воде различного количества печени трески. В качестве реальных сточных вод использовали сточные воды предприятий ОАО «Волгомясомолторг» и ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка». Пробы воды были отобраны перед стадией химической очистки.

Методом турбидиметрического титрования были определены оптимальные концентрации реагентов, при которых наблюдался минимум оптической плотности растворов.

Установлено, что процесс очистки целесообразно проводить в два этапа. На первом, в сточную воду добавляется ПЭ и ПАВ в количестве необходимом для формирования комплекса предельного состава, а на втором – оставшееся количество ПАВ необходимое для формирования в системе стехиометричного комплекса и его полного удаления из сточной воды.

При использовании комплексов достигается достаточно высокая степень очистки, которая в зависимости от концентрации ПЭ составляют 79-88%. Полученные показатели соответствуют нормам, предъявляемым к сбросу сточных вод в городскую канализацию. Показано, что используемые концентрации комплекса и достигаемые при этом степени очистки оказываются сопоставимыми с традиционно применяемыми для очистки промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что комплексы ПЭ-ПАВ могут быть использованы в качестве реагентов для очистки других сточных вод, содержащих эмульгированные органические соединения.

Обсуждается влияние концентраций ПЭ и ПАВ на степень очистки сточных вод, в частности на такие показатели как ХПК, содержание взвешенных веществ и сухого остатка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2014/16, проект № 1949 в рамках базовой части).

АНАЛИТИЧЕСКОЕ МС-ИСП СОПРОВОЖДЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНАТНОГО КОНЦЕНТРАТА РЗЭ

Елизарова И.Р.

¹ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.
Мурманская обл., г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26 а,
e-mail: elizarir@yandex.ru

Ключевые слова: технология, карбонатный концентрат, редкоземельные элементы, масс-спектрометрический анализ.

Апатитовые месторождения и вторичные продукты переработки производства апатитового концентрата (АК) могут быть перспективным источником РЗЭ. При серноокислотной переработке АК на фосфатные удобрения в качестве промежуточного продукта получают экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), а в качестве техногенного отхода – фосфогипс (ФГ). В лаборатории химии и технологии редкоземельного сырья ИХТРЭМС КНЦ РАН разработана и опробована в опытно-промышленном производстве технология получения карбонатного концентрата РЗЭ из ЭФК и ФГ.

При разработке технологии в качестве чувствительного и многоэлементного анализа использован масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), позволяющий проводить в карбонатном концентрате определение концентраций РЗЭ (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и примесных элементов Na, Al, K, Ca, Ti, Fe, Th, U в диапазоне, представленном в таблице.

Таблица. Диапазоны измерений массовой доли элементов, границы относительной суммарной погрешности измерений и допускаемые расхождения

Элемент	Диапазон измерений массовой доли элемента, %	$\pm \delta$ (в %)*	г (в % от среднего)	D (в % от среднего)**
La	От 1,0 до 25	12	7	12
	Св. 25 до 50	10	5	8
Ce	От 1,0 до 25	12	7	12
	Св. 25 до 70	10	5	8
Nd, Y	От 1,0 до 10	12	7	12
	Св. 10 до 30	10	5	8

Продолжение таблицы

Элемент	Диапазон измерений массовой доли элемента, %	$\pm \delta$ (в %)*	r (в % от среднего)	D (в % от среднего)**
Gd, Pr, Sm	От 0,10 до 1,0	14	7	15
	Св. 1,0 до 20	12	5	12
Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb	От 0,010 до 0,10	17	7	20
	Св. 0,10 до 5,0	14	5	15
Tm, Yb, Lu	От 0,010 до 0,10	17	7	20
	Св. 0,10 до 1,0	14	5	15
Al	От 0,010 до 0,10	15	10	17
	Св. 0,10 до 5,0	11	7	10
Ca, Mg	От 0,0010 до 0,10	17	10	20
	Св. 0,10 до 5,0	14	7	15
Na, Ti, Fe, K	От 0,0010 до 0,10	17	10	20
	Св. 0,10 до 1,0	14	7	15
Th	От 0,0010 до 0,10	17	7	20
U	От 0,0010 до 0,010	17	10	20

* Соответствует расширенной неопределённости измерений при коэффициенте охвата, равном 2.

** Условия промежуточной прецизионности измерений: разные дни, разные градуировки.

Анализ проводили на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-е в условиях «чистого блока» по условиям приближающегося к помещениям класса 300. Приготовление растворов проб осуществляли с использованием перегнанных HF, HNO₃, пероксида водорода (ос.ч., 33 %) и деионированной H₂O. Исходные и промежуточные продукты анализировали, начиная с концентраций элементов на уровне 10⁻⁶ % мас.

Разработана методика определения содержания редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), натрия, алюминия, калия, кальция, титана, железа, тория и урана в карбонатном концентрате редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Она прошла процедуру аттестации во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и регистрацию в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений под номером ФР.1.31.2015.20850. Оцене-

ны вклады в неопределённость измерений массовой доли примесей и РЗЭ. Рассчитаны нормативы для:

- относительного стандартного отклонения при трех вводах градуировочного раствора (не более 10%),
- отношения аналитического сигнала для первого градуировочного раствора к интенсивности для холостого раствора (не менее 3),
- коэффициента линейной аппроксимации (не менее 0.99),
- относительного среднеквадратичного коэффициента градуировочных коэффициентов (не более 5%),
- разности наибольшего и наименьшего результатов двух параллельных определений, отнесенной к среднему арифметическому,
- модуля разности двух результатов измерений, выполненных в разные дни, отнесенного к полусумме,
- модуля относительного отклонения результата измерений массовой концентрации элемента в контрольном растворе от указанного значения,

Предложен способ контроля правильности измерений массовой доли примесей методом добавки в навеску пробы, для этого описан способ приготовления контрольных образцов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МС-ИСП АНАЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ДАННЫХ ПО РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМУ ПОТЕНЦИАЛУ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Елизарова И.Р.¹, Иванюк Г.Ю.²

¹ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.
Мурманская обл., г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26 а,
e-mail: elizarir@yandex.ru

²ФГБУН Геологический институт Кольского научного центра
Российской академии наук.
Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14

Ключевые слова: масс-спектрометрический анализ, редкоземельные элементы.

Большая часть российских ресурсов TR_2O_3 (около 70%) связана с щелочными комплексами Мурманской области, главным образом с Хибинским и Ловозёрским массивами нефелиновых сиенитов и фойдолитов. В пределах Ловозёрского массива находится единственный в РФ действующий рудник редкоземельного сырья, разрабатывающий лопаритовые месторождения Карнасурт и Кедыквырпахк, в которых сосредоточено 14.2% российских запасов TR_2O_3 . Помимо лопаритовых руд, большой интерес представляют нефелиновые сиениты и малиньиты Ловозёрского массива, обогащенные эвдиалитом, который является потенциальным сырьем на Zr и PЗЭ. Ресурсы богатых эвдиалитовых руд на участке Аллуйв оценены более чем в 80 Мт (около 1 Мт TR_2O_3). Преобладающая часть (60.2%) учтенных редкоземельных запасов России сосредоточена в апатитонфелиновых рудах Хибинского массива. Содержание TR_2O_3 в хибинском фторапатите в среднем равно 0.5–1.2 мас. %, но запасы их весьма внушительны и составляют почти 10 Мт только по промышленным категориям. Увеличение содержания PЗЭ в апатите по мере снижения содержания P_2O_5 в руде повышает промышленные перспективы апатитовых месторождений с бедными рудами и/или небольшими запасами. Разработанные технологии и огромные запасы фосфогипса в отвалах позволяют получать карбонатный PЗЭ-концентрат. Ещё один потенциальный ресурс редкоземельного сырья в Хибинском массиве – рудопроявления ринкита,

самое крупное из которых на г. Юкспорр заброшено. Следующие по важности в отношении РЗЭ – щелочно-ультраосновные массивы с карбонатитами (Ковдор, Вуориярви, Салланлатва, Африканда и др.), концентрирующие в себе обогащенную скандием и легкими лантаноидами бадделеит-цирконолит-пироксоловую минерализацию, а также апатит с меньшим, чем в Хибинском массиве, содержанием РЗЭ. Потенциальный источник тяжелых РЗЭ – Zr-TR-рудопоявления Западных Кейв. Суммарные прогнозные запасы этих рудопоявлений – около 100 кт оксидов РЗЭ [1].

Несмотря на наличие столь существенных запасов, в настоящее время добыча и переработка редкоземельного сырья в РФ весьма невелики: в 2011 г. получено всего 2.5 кт TR₂O₃ (из лопарита ловозёрских месторождений), так что здесь имеются перспективы для существенного роста. С этой целью в 2012–2014 гг. проведено доизучение перспективных РЗЭ-месторождений и проявлений в Мурманской области [2, 3].

По заранее намеченным профилям, пересекающим наиболее перспективные участки месторождений, отобрано и проанализировано несколько сотен проб. Для получения достоверных сведений по содержанию РЗЭ (от долей ppm до процентов) использован масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Определения проведены на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). Использование МС-ИСП для геохимического анализа дает возможность одновременного определения всех РЗЭ при полном переведении пробы в раствор с низкими пределами обнаружения (до 10⁻⁶ мас. %) из одной навески (50 – 100 мг).

Вскрытие проб открытое кислотное смесью ос. ч. кислот: H₂SO₄, H₃PO₄ и перегнанных HF, HNO₃; сплавлением с метаборатом лития с дальнейшим выщелачиванием и полным переведением вещества пробы в раствор. На анализ поступали азотнокислые (2 % HNO₃) водные (деионированная вода) растворы проб. При проведении определений учитывали полиатомные и изобарные наложения ионов. Выявлено, что результаты определений при увеличении в растворе пробы концентрации Ca, Ba, Fe, Na – не изменяются, Si – снижаются линейно до 30 % и более, H₂SO₄ – снижаются линейно до 15 %, H₃PO₄ – снижаются в незначительной мере (2-3 %), то есть

в пределах погрешности метода. Определены условия и метрологические характеристики анализа. Результаты, представленные в виде распределения РЗЭ проба/хондрит в зависимости от возрастания ионного радиуса, позволяли судить о протекающих обменных геохимических процессах и исключить грубые аналитические ошибки.

Проведенное аналитическое МС-ИСП сопровождение исследования месторождений Мурманской области позволило выявить в них детали зональности и обогащенности РЗЭ-проявлений. В результате сделаны выводы, что первоочередными объектами для технолого-экономической оценки извлечения и разведки РЗЭ должны стать хибинские апатитовые месторождения (Кукисвумчорр, Юкспор, Апатитовый Цирк, Расвумчор, Коашва, Ньоркпахк, Олений ручей, Партомчор); TR-Ti-Fe месторождение Африканда; эвдиалитовый комплекс Ловозерского массива в целом и месторождение Аллуйв, в частности; Zr-TR месторождения Юмперуайв и Большой Пьедестал в Западно-Кейвском массиве щелочных гранитов, а также окружающие их пегматитовые поля. В фоскорит-карбонатитовых комплексах максимальное количество минеральных видов, концентрирующих РЗЭ, и максимальное содержание РЗЭ в минералах-концентраторах наблюдаются в доломитовых карбонатитах и доломит-магнетит-серпентиновых породах, что требует переоценки доломитовых карбонатитов как источников РЗЭ в пределах Ковдорского месторождения, участка Петяйян-Вара массива Вуориярви, карбонатитового поля Нама-Вара и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Храмов Д.Г. (ред.) Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2011 г. М.: Минерал, Аэрогеология. 2012. 333 с.
2. Базай А.В., Горяинов П.М., Елизарова И.Р., Иванюк Г.Ю. и др. Новые данные о редкоземельном потенциале Мурманской области. // Вестник КНЦ РАН. 2014. Вып. 4 (19). С. 50 – 65.
3. Фомина Е.Н., Елизарова И.Р., Калашников А.О. и др. Геохимическое исследование апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений с целью их оценки. // Геология и полезные ископаемые Кольского региона. Апатиты: Изд-во К & М. 2013. С. 181 – 185.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МС-ИСП И ЛА МС-ИСП АНАЛИЗА ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ЧИСТОЙ И ЛЕГИРОВАННОЙ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ

Елизарова И.Р., Маслобоева С.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.
Мурманская обл., г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26 а,
e-mail: elizarir@yandex.ru*

Ключевые слова: масс-спектрометрический анализ, лазерная абляция, пентаоксид ниобия, ниобат лития, легирование.

Легированные прекурсоры Nb_2O_5 , используемые для синтеза шихты ниобата лития и выращивания из нее монокристаллов высокого оптического качества, получены по экстракционной технологии в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН [1].

Для количественного анализа пентаоксидов ниобия и ниобатов лития используют методы с предварительным концентрированием примесей или их отделением от ниобия [2]. При сорбции ниобия на Полиоргс VII [3] достигнуты пределы обнаружения (ПО) примесей от $1 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} % мас. При предварительном отделении аналитов на анионообменнике от Nb-матрицы [2] для ряда элементов получены ПО, равные $(1 - 10) \cdot 10^{-7}$ % мас. При определении Ti, Ta, W, Cr, Ni, Cu, Mn в работе [4] предел обнаружения составил 0.026-1.1 ppb. Практически во всех работах отмечено наличие матричного эффекта. В работе [5] при масс-спектрометрическом анализе с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) растворов высокочистого пентаоксида ниобия обнаружено снижение интенсивности сигналов микропримесей Ca, Fe, Ti, Mg, Si с увеличением содержания ниобия более 14-15 мг/л, для этих же элементов наблюдался существенный дрейф интенсивности сигнала. Полученные результаты подтверждают данные работы [2].

В представленной работе проведено изучение особенностей применения метода МС-ИСП для определения загрязняющих микро- и легирующих макропримесей (редкоземельных элементов – TR) в прекурсор Nb_2O_5 и шихте $LiNbO_3$.

Анализ растворов проб проводили на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). При использовании лазерного испарителя для вскрытия порошковых таблетированных образцов применяли прибор UP-266 MACRO (New Wave Research, США). Выбор контролируемых примесей определялся в соответствии с требованиями ТУ получения Nb_2O_5 .

Изучен характер дрейфа интенсивности аналитического сигнала определяемых элементов в течение времени и при увеличении концентрации ниобия в растворе пробы. Матричный эффект начинался при превышении концентрации Nb 14-15 ppm. По величине относительного стандартного отклонения результатов измерений концентрации микропримесей ($10^{-3} - 10^{-5}$ % мас.) оценена неопределенность анализа (0.5 – 5.0 %), в условиях промежуточной прецизионности (изменяющиеся факторы – время и оператор) были проанализированы стандартные образцы состава оксида ниобия ГСО 7357-97; СОС 95.333-91. Правильность определений оценена по относительному отклонению полученных результатов от аттестованных значений в стандартных образцах (1.0 – 10 %). Пределы обнаружения для контролируемых примесей составили 10-50 ppt, их определяли по 3S-критерию, используя в качестве фоновых интенсивностей аналитического сигнала аналитический отклик раствора кислот вскрытия проб. Показана хорошая сходимости результатов МС-ИСП анализа высокочистого пентаоксида ниобия с оптическим эмиссионным спектральным, для легированных образцов – с рентгенофлюоресцентным и расчетными значениями, определенными по навеске введенной легирующей примеси на стадии получения прекурсора Nb_2O_5 .

Лазерная абляция (ЛА) являлась актуальной альтернативной заменой кислотных методов вскрытия пробы. Использование сканирования поверхности лазерным пучком или послойный анализ пробы дали возможность исследовать образцы на микрогомогенность их химического состава по легирующему компоненту. Сканирование поверхности таблетированных проб осуществляли лазерным пучком различного диаметра от 20 до 350 мкм с мощностью лазерного излучения более 1 Вт, плотностью энергии лазера ≥ 13 Дж/см². Мощность лазерного импульса 40–80% от возможной величины (1 Вт), частота следования импульсов 5-8 Гц. Последова-

тельные импульсы лазера приводили к формированию кратеров строго цилиндрической формы в соответствии с заданным размером диаметра.

Исследование кратеров, образованных в результате лазерной абляции, показало, что увеличение количества лазерных импульсов не приводит к нарушению цилиндричности кратеров и не искажает их диаметр. При исследовании микрогомогенности по легирующей примеси выводы о равномерности распределения TR делали по величине относительного стандартного отклонения интенсивности аналитического сигнала S_r , этот параметр не превышал 8%, то есть был меньше погрешности метода ЛА МС-ИСП (10 – 15%), что свидетельствовало о равномерности распределения примесного компонента в пентаоксиде ниобия и ниобате лития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслобоева С.М., Калинин В.Т., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn^{2+} для выращивания монокристаллов ниобата лития. // Цветные металлы. 2012. № 5. С. 89 – 92.
2. Kozono S. Haraguchi H. Determination of ultratrace impurity elements in high purity niobium materials by on-line matrix separation and direct injection/inductively coupled plasma mass spectrometry. // Talanta. № 72. 2007. P. 1791–1799.
3. Гребнева О.Н., Щербинина Н.И., Кубракова И.В., Кудинова Т.Ф., Мясоедова Г.В., Кузьмин Н.М. Атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение примесей в особо чистых оксидах ниобия и тантала после отделения матрицы на сорбенте Полиоргс VII // ЖАХ. 1998. Т. 53. № 1. С. 89 – 94.
4. Shengging L., Bin H., Zucheng J Direct determination of trace impurities in niobium pentaoxide solid powder with slurry sampling fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. // J. of Analytical Atomic Spectrometry. 2004. V. 3. P. 387 – 391.
5. Елизарова И.Р. Маслобоева, С.М. Особенности применения метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа высокочистых твердых прекурсоров на основе пентаоксида ниобия. // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16. №3. С. 550 – 559.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТ

Зайцев С.Ю., Царькова М.С., Зайцев И.С.

*ФГБОУ ВО МГАВМиБ –МВА имени К.И. Скрябина,
Россия, 109742, г. Москва, ул. Академика Скрябина, д. 23
e-mail: szaitsev@mail.ru*

Ключевые слова: катионы металлов, монослой, краун-эфиры, поверхностное давление и потенциал.

Важность обнаружения тяжелых металлов связана с их токсичностью и отрицательным влиянием на здоровье людей и животных. Существует значительное количество аналитических методов для определения катионов таких токсичных металлов, как ртуть, кадмий и др. Нами предложен метод определения ртути и кадмия путем исследования образующихся в их присутствии монослоев производного краун-эфира и полимера на водной субфазе.

Различные производные краун – эфиров имеют значение для исследования фундаментальных процессов узнавания и связывания определенных ионов и молекул [1]. Например, производные дитиакраун-эфиров, имеющие в краун-эфирном цикле атомы серы, обладают способностью образования комплексов с катионами тяжелых металлов, в частности, со ртутью [2] и кадмием [3]. Целью работы было изучение изотерм поверхностного давления и поверхностного потенциала смешанных монослоев, которые содержат на поверхности раздела фаз вода-воздух краситель ряда 4-алкилпиридина (перхлорат 4-[(Е)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16,4,13-бензо-тетраоксидитиацклооктадецин-18-ил)-1-этенил]-1-октадецилпиридиния, шифр-ДТКЭ), поливинилстеарат (ПВСт) и ионы ртути, кадмия, свинца.

Были получены и исследованы монослой ДТКЭ как наноразмерные модели функциональных слоев для материалов хемосенсоров. Монослой получали путем нанесения раствора как индивидуального ДТКЭ, так и его смесей с полимером на бидистиллированную воду и растворы перхлоратов металлов. Для четкого воспроизведения результатов использовали поверхностно-активный полимер. В качестве стабилизирующего компонента ис-

следуемой пленки был выбран наиболее доступный поливинилстеарат (ПВСт). Предварительные эксперименты показали, что соотношение ДТКЭ-ПВСт, равное 1:2 (М/М), наиболее адекватно геометрии смешанного монослоя.

Для смешанных монослоев ДТКЭ – ПВСт 1:2 на воде наблюдаются два состояния: жидко-растянутое (I) – при давлениях от 1 до 15 мН/м в области от 1,2 нм²/молекулу до 0,62 нм²/молекулу и жидко-конденсированное (II) при давлениях от 20 до 64 мН/м в области от 0,48 нм²/молекулу до 0,20 нм²/молекулу. Наличие двух состояний хорошо иллюстрирует вклад каждого из компонентов в смешанный монослой: состояние (I) связано с присутствием ДТКЭ, а состояние (II) определяется присутствием ПВСт.

Установлено, что количественные изменения изотерм давления от площади при различных концентрациях кадмия достаточно существенны, что свидетельствует о взаимодействии катиона кадмия с ДТКЭ. При увеличении концентрации кадмия от 10⁻⁷ до 10⁻³ М на начальном участке площадь на молекулу изменяется от 1,95 до 1,7 нм² (уменьшение на 12,8 %), а поверхностное давление имеет значения 0,3 – 0,2 мН/м (уменьшение на 33,3 %), соответственно. При увеличении концентрации свинца от 10⁻⁷ до 10⁻³ М на начальном участке площадь на молекулу изменяется от 1,44 до 1,2 нм² (уменьшение на 16,7 %), а поверхностное давление имеет значения 3,53 – 1,3 мН/м (уменьшение на 63,2 %), соответственно. Проанализированы спектры поглощения монослоев ДТКЭ, полученные непосредственно с поверхности воды и водных растворов перхлоратов кадмия, свинца и ртути. Для всех катионов металлов отличия в спектрах поглощения незначительны, а в спектрах флуоресценции такие изменения являются более заметными.

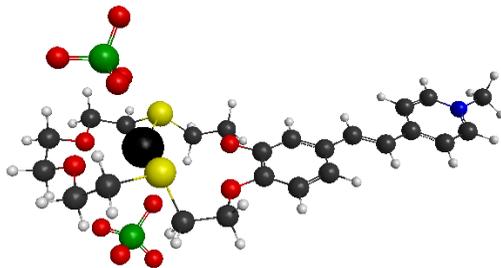


Рис. 1. Модель взаимодействия ДТКЭ с катионом Hg²⁺

Из трех исследованных катионов (кадмий, свинец и ртуть) наибольшую склонность к комплексообразованию с ДТКЭ проявляет катион ртути, что подтверждается гипсохромными сдвигами максимума в спектре флуоресценции из водного раствора перхлората ртути (- 30 нм).

Показана перспективность монослоев на основе дитиакраун-эфиров как наноразмерных моделей функциональных слоев для материалов хемосенсоров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-00154.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров // *Chemical Reviews*, 2008. Т. 77. С. 39-58.
2. Царькова М.С., Зайцев С.Ю., Зайцев И.С., Крутиков А.А., Штырлин В.Г. Спектральные исследования производного дитиакраун-эфира в присутствии катионов металлов и моделирование возможных комплексов // *Макрогетероциклы*, 2014. Т.7. №4. 2014. С. 380-385.
3. Zaitsev S.Yu., Solovyeva D.O., Zaitsev I.S., Tsarkova M.S. Mixed monolayers of photosensitive crown-ether derivative and polymer as prototype of the sensing nanomaterials // *Mendeleev Communications*, 2016. 26 (1). P. 40-42.

КОНТРОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЧУГУНА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Завэр Е.А.

*Волгоградский государственный технический университет,
400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, e-mail: zea@vstu.ru*

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, чугун, химический состав.

Контроль химического состава металлов и сплавов по ходу плавки является важной задачей, для решения которой, как правило, привлекаются экспрессные методы многоэлементного анализа, такие как атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный. Их использование позволяет своевременно скорректировать процесс плавки и не допустить выхода продукции, не отвечающей требованиям стандарта.

Данная работа посвящена разработке методики контроля химического состава серого чугуна типа СЧ 10-СЧ 35 рентгенофлуоресцентным методом. Чугун марки СЧ 10-СЧ 35 – это чугун с пластинчатым графитом используемый для изготовления отливок. Его состав регламентирует ГОСТ 1412-85 [1], согласно которому содержание основных элементов должно находиться в пределах: углерода 2,9-3,7%; кремния от 1,2-2,6%; марганца 0,5-1,1%; фосфора и серы не более соответственно 0,2-0,3% и 0,12-0,15%. ГОСТом допускается низкое легирование чугуна различными элементами (хромом, никелем, медью, фосфором и др.).

Для анализа использовали сканирующий кристалл-дифракционный рентгеновский спектрометр «Спектроскан» (разработки НПО «Спектрон», г. Санкт-Петербург), укомплектованный рентгеновской трубкой с медным анодом. Анализ проводили при напряжении на рентгеновской трубке 40 кV и экспозиции 5с. В качестве аналитических использовали линии Fe K_{α} 1936 мÅ, Cu K_{α} 1540 мÅ, Ni K_{α} 1657 мÅ, Mn K_{α} 2102 мÅ, Cr K_{α} 2290 мÅ, V K_{α} 2503 мÅ, Ti K_{α} 2748 мÅ.

Для калибровки прибора использовали комплект стандартных образцов предприятия (СОП 11-89), специально разработанный для анализа серого чугуна спектральными методами (атомно-

эмиссионным и рентгенофлуоресцентным). В комплект СОП 11-89 входят 5 образцов, состав которых был разработан таким образом, чтобы обеспечить построение градуировочных зависимостей в требуемом диапазоне концентраций контролируемых элементов. Образцы были отлиты в медную изложницу горизонтального типа, обеспечивавшую получение двух проб: отбеленной пробы тарельчатой формы с тонким дном, обычно используемой для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа [2], и пробы в виде усеченного конуса, обычно используемой для отбора стружки для проведения химического анализа. Для градуировки рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан» была использована как раз вторая проба. Аттестацию состава СОП осуществляли с привлечением двух независимых химических лабораторий. Состав образцов представлен в таблице.

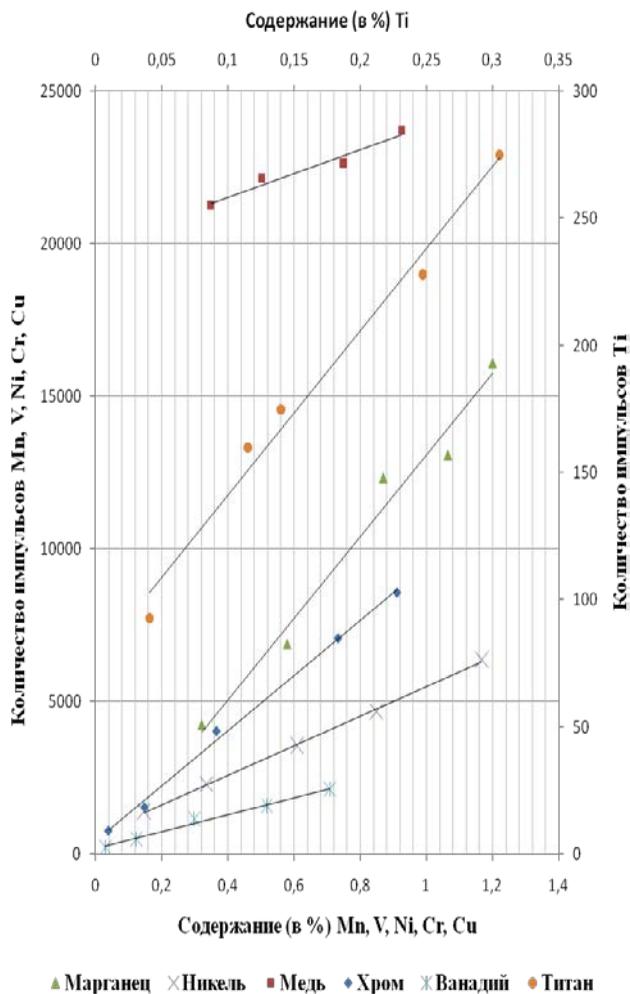
Таблица 1. Состав (в %) стандартных образцов предприятия СОП 11-89

Номер образца	Содержание элементов, %									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Ti	V	Cu
11-1	2,88	0,322	3,170	0,295	0,032	0,149	0,147	0,041	0,03	0,185
11-2	3,137	0,580	2,150	0,362	0,038	0,040	0,336	0,140	0,123	0,349
11-3	3,230	0,870	1,930	0,062	0,043	0,366	0,609	0,115	0,298	0,503
11-4	3,616	1,065	1,524	0,140	0,181	0,733	0,849	0,305	0,518	0,750
11-5	4,015	1,200	1,059	0,090	0,188	0,911	1,167	0,247	0,708	0,926

Погрешность аттестации химического состава не превышала: по углероду и кремнию 0,03%, по марганцу и меди 0,02%, по хрому, никелю, титану и ванадию 0,01%, по сере и фосфору 0,003%.

Анализ проводили на следующие элементы: марганец 0,3-1,2%; хром 0,04-0,91%; никель 0,15-1,17%; титан 0,04-0,3%; ванадий 0,03-0,7%; медь 0,18-0,93%.

На рисунке представлены градуировочные зависимости, полученные с использованием разработанной методики. Графики имеют линейный характер, по всем исследованным элементам (кроме меди) обеспечивается хорошая чувствительность. Низкая чувствительность по меди обусловлена, скорее всего, материалом анода рентгеновской трубки.



БИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МИГРАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

**Ильин В.А., Трегубова В.Е., Сафонов А.В., Хижняк Т.В.,
Тарасов В.П., Герман К.Э.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991 г. Москва, Ленинский проспект, 31*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: docktorvrach@mail.ru*

Ключевые слова: пертехнетат-ион, уранил-ион, биосорбция, биоаккумуляция, сульфид и полисульфид технеция.

Развитие и становление атомной отрасли в России, повлекло за собой попадание в окружающую среду долгоживущих изотопов. Одним из наиболее опасных является технеций с периодом полураспада около 10 тыс. лет и обладающий высокой миграционной активностью в анионной форме пертехнетата. Современные модели миграции тяжелых металлов и долгоживущих радионуклидов в окружающей среде основаны на использовании геохимических параметров среды и химических свойствах самого металла (оценивают свойства пород и минералов), без учета биогеохимических факторов, играющих значительную роль в миграции металлов. Основными организмами, играющими роль в миграции металлов в водных экосистемах являются одноклеточные бактерии и сине-зеленые водоросли за счет их высокой численности и способности извлекать металлы, переводя их в восстановленное состояние и осаждая в компонентах клеток и продуктах метаболизма.

В мире реализованы методики очистки грунтовых вод, почв, от тяжелых металлов и радионуклидов на основании процессов биоремедиации за счет использования деятельности микроорганизмов, так, на сайтах, загрязненных технецием заводов Саванна ривер и Хэнфорд в США и нитрат-ионами проведена биоремедиации и получены высокие коэффициенты задержки металла в породах.

Целью работы являлось изучение физико-химических параметров биосорбции, биоаккумуляции ряда металлов клетками бактерий и сине-зеленых водорослей для разработки научных основ биоремедиации загрязненных технецием экосистем *in situ* установления новых закономерностей. позволяющих моделировать по-

ведение технеция в природных водах. Процесс биоремедиации основан на стимулировании жизнедеятельности клеток микроорганизмов различными и органическими соединениями, и очистка от металла осуществляется за счет перевода его в нерастворимую форму в виде диоксида технеция и его органических комплексов, а также в виде сульфида и полисульфида. Технология *in situ* биоремедиации по сравнению с другими технологиями является наиболее дешевой и эффективной.

В данной работе изучено извлечение технеция живыми и инактивированными клетками бактерий, микроводорослей при разных значениях pH водной фазы, концентрации клеток в зависимости от времени. Предварительно был проведен скрининг организмов, обладающих способностью взаимодействовать с пертехнетат-анионами и отобраны: сине-зеленая водоросль *Spirulina platensis*, галоалкалофильная бактерия *Halomonas mono*, грам-отрицательная бактерия *Shewanella xiamenensis* (выделена из подземных вод в районе хранилища РАО ОАО «СХК»).

Установлено, что бактерии способны восстанавливать пертехнетат-ион в широких значениях pH, до диоксида технеция. Проведены работы по оценке сорбционных характеристик клеток и установлено, что она повышается в случае использования мертвой биомассы, предположительно это связано с взаимодействием пертехнетат-иона с освобождающимися аммонийными группами при денатурации белков. Установлены кинетические закономерности очистки модельных растворов от технеция при росте биомассы.

Проведены эксперименты с использованием илов озер, в которых при добавлении к ним органического вещества происходило полное удаление технеция из раствора за 5-10 дней.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-33-20069)

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НИТРО- И ХЛОРФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

**Кушнир А.А.¹, Суханов П.Т.¹, Губин А.С.¹, Сальникова Ю.А.¹,
Чурилина Е.В.¹, Шаталов Г.В.²**

¹ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий",
394036, Россия, г. Воронеж, проспект Революции, д. 19,
e-mail: kushnir_aleksei@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
394006, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

Ключевые слова: нитрофенол, хлорфенол, концентрирование, сорбция, полимер, N-винилпирролидон.

Нитро- (НФ) и хлорфенолы (ХФ) являются распространенными загрязнителями природных и сточных вод, используются в больших количествах в производстве пластиков, пластификаторов, лекарственных препаратов и т. д.

В поверхностные воды они поступают в основном со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной, фармацевтической промышленности.

Помимо негативного влияния на живые организмы, наличие в воде ХФ приводит к образованию еще более опасных для здоровья человека хлорзамещенных фенолов. Актуальной задачей является извлечение и концентрирование ХФ и НФ из разбавленных водных растворов, для этого применяют экстракцию, вымораживание, электрохимические методы, экстракционно-хроматографическое выделение, сорбцию.

Сорбционное концентрирование остается одним из востребованных и эффективных методов пробоподготовки в химическом анализе.

Полимерные системы на основе циклических N-виниламидов характеризуются высокой эффективностью по отношению к органическим соединениям различных классов. Интерес к этому классу полимеров обусловлен широким спектром практически важных свойств, позволяющих использовать их в химическом анализе на этапах пробоподготовки.

Цель работы состоит в установлении закономерностей извлечения нитро- и хлорфенолов из водных сред сетчатыми полимерами на основе циклических N-виниламидов и разработке способа их концентрирования из водных сред.

Для сорбции НФ и ХФ в статическом режиме навески сорбентов помещали в термостатируемые сосуды с пришлифованными пробками, добавляли 10 мл стандартного раствора исследуемого вещества и перемешивали 1 час на вибросмесителе (предварительно установлено, что в течение этого времени достигается равновесие). После этого сорбент отделяли от раствора центрифугированием. В равновесном водном растворе фотометрически определяли концентрацию ХФ и НФ [1, 2].

В статическом режиме для концентрирования из водных сред в статическом режиме рекомендовано применять сорбент, синтезированный по методике [1] радикальной сополимеризацией функционального мономера (N-винилпирролидон) и сшивающего агента (этиленгликольдиметакрилат) при их соотношении в предполимеризационной смеси 1:15 (полимеризация в растворе CH_3OH).

Для оценки сорбционных характеристик и установления механизма извлечения строили изотермы сорбции в интервале концентраций в исходном растворе 0 – 0,006 ммоль/дм³ (рис. 1).

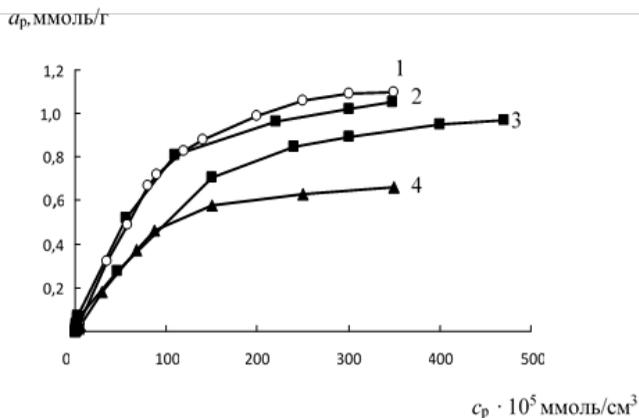


Рис. 1. Изотермы сорбции 2,5-динитро- (1); 2,6-динитро- (2), 4- нитро- (3), 2,4,6-тринитрофенол (4) из водного раствора полимерным сорбентом ($t = 60$ мин, $V = 10$ мл, $m = 0,01$ г, $\text{pH} \sim 3-5$)

При концентрациях до $0,0015$ ммоль/см³ изотермы сорбции исследуемых веществ линейны, коэффициенты распределения не зависят от концентрации сорбата. Такими изотермами обычно описывается сорбция микропористыми адсорбентами.

Изучено влияние высаливателя на степень извлечения исследуемых веществ. При введении высаливателя степень извлечения (R) увеличивается (доказывает экстракционный механизм сорбции: вещество растворяется в полимерной матрице сорбента). Наилучшие результаты достигаются при использовании более гидратированного сульфата аммония (R увеличивается ~ на 20-30 % по сравнению с сорбцией из водного раствора).

На основании проведенных исследований (время достижения сорбционного равновесия, максимальная степень извлечения при $pH = 3$ водного раствора и присутствие в нем высаливателя) разработан способ концентрирования НФ и ХФ из водных сильно разбавленных растворов.

Наиболее эффективные системы позволяют извлекать 95 % и более компонентов и достигать коэффициентов концентрирования равных 500.

Таким образом, изученные полимерные системы на основе N-винилпирролидона могут быть рекомендованы для концентрирования микроколичеств НФ и ХФ из водных сред в статических условиях.

Работа выполнена в рамках НИОКР по ГК № 4.2186.2014/К по теме «Разработка и конструирование мобильного комплекса для экологического мониторинга состояния водных объектов с возможностью концентрирования органических и неорганических загрязнителей "на месте"» от 17.07.2014 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Churilina E.V., Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Shatalov G.V. Adsorption preconcentration of 4-nitrophenol from aqueous solutions using polymers based on cyclic N-vinylamides // Journal of Analytical Chemistry. 2015. Vol. 70, № 2. P. 130-135.
2. Arustamov Ya.R., Sukhanov P.T., Gubin A.S. et al. Sorption of carbaryl and naphthols by polymers based on N-vinylamides from aqueous solutions // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 86, № 8. P. 1292-1297.

ИНГИБИРОВАНИЕ СООСАЖДЕНИЯ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ ПРИ ОТДЕЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА, НИКЕЛЯ В ЦЕЛЯХ ИСП-АЭС АНАЛИЗА ПРОБ СТАЛЕЙ

**Майорова А.В., Печищева Н.В., Боярникова Н.Г.,
Воронцова К.А., Белозерова А.А., Шуняев К.Ю.**

*Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101, e-mail: imeturooran@mail.ru*

Ключевые слова: определение содержания мышьяка, сурьмы, легированная сталь, отделение хрома, никеля, железа.

Разработка простой и экспрессной методики одновременного определения мышьяка и сурьмы в легированной стали представляет собой актуальную задачу. Метод ИСП-АЭС позволяет определять эти примеси одновременно, однако существуют некоторые проблемы, вызванные их низкой концентрацией, небольшим числом и малой чувствительностью эмиссионных линий, а также существенным спектральным влиянием со стороны матрицы. Для достижения результатов анализа надлежащего качества необходимо разделение As, Sb и матрицы, одним из методов является осаждение матричных компонентов.

Известно, что при нагревании ацетатов щелочных металлов с катионами III аналитической группы, к которым относятся, в частности, железо и хром, из растворов выпадают осадки их основных ацетатов и гидроксидов [1], что может быть использовано для отделения мышьяка и сурьмы от матричных компонентов. Однако при определенных условиях мышьяк и сурьма могут участвовать в процессе соосаждения на гидроксидах железа, в этом случае их отделения от матрицы не произойдет. Для достижения желаемого результата необходима тщательная оптимизация процедуры.

Цель работы: Оптимизация условий ингибирования процесса соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении матричных компонентов стали – хрома, железа, никеля – в виде нерастворимых соединений при пробоподготовке к ИСП-АЭС анализу.

Измерения эмиссии выполняли на ИСП-АЭС спектрометре Optima 2100 DV (Perkin Elmer) с кварцевой горелкой, с использованием операционных параметров, рекомендованных производителем, и аналитических спектральных линий: As I 193.696 нм, Sb I 206.836 нм, Fe II 358.119 нм, Ni 231.604 нм, Cr II 359.348 нм.

Растворы для градуировки и исследования мешающих матричных влияний готовили разбавлением стандартных растворов ионов мышьяка, сурьмы, железа, хрома, никеля.

Результаты и обсуждение. Исследования проводили на модельных растворах, имитирующих по составу пробы легированных сталей, вскрытых смесью «царской водки» и фтороводородной кислоты и содержащих, кроме аналитов, макроколичества Cr, Ni, Fe. При отделении матричных компонентов от аналитов варьировали рН, количество ацетата натрия и плавиковой кислоты. В качестве примера на рис. 1 (а)-(б) показаны результаты исследований: экспериментально полученные отношения количества мышьяка и сурьмы после отделения матрицы и присутствующих изначально при варьировании массы ацетата натрия и рН.

Из рис. 1 (а)-(б) видно, что при использовании 15 г ацетата натрия в диапазоне рН 0-4 потери аналитов при отделении матрицы минимальны. Дальнейшее увеличение массы ацетата натрия нецелесообразно из-за сильного засоления раствора.

Исследовано влияние варьирования количества фтороводородной кислоты, используемой при растворении проб сталей массой 1 г, от 5 до 20 см³, при этом были зафиксированы масса ацетата натрия – 15 г, рН=1, время коагулирования осадка – 15 мин.

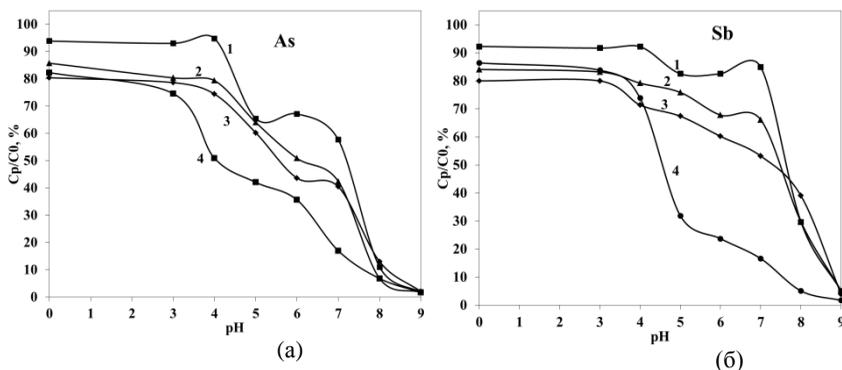


Рис. 1. Отношение найденного и начального количества аналитов в растворе: а) мышьяк, б) сурьма – (C_p/C_0 , %) в зависимости от рН и массы ацетата натрия: 1) 15 г; 2) 10 г; 3) 5 г; 4) 0 г NaCH_3COO . Объем фтороводородной кислоты – 15 см³, время коагулирования осадка – 15 мин.

Результаты показали, что в присутствии 5 и 10 см³ фтороводородной кислоты количество хрома в растворе после осаждения достаточно велико – 50 и 17 % соответственно, никеля остается более 90 %, а железа – 2.5 % от присутствующего изначально. Наблюдается матричное спектральное наложение от хрома на аналитические линии мышьяка и сурьмы. При использовании 15 см³ и 20 см³ фтороводородной кислоты происходит практически полное отделение хрома и железа (остается не более 0.07% от их начального количества), частичное отделение никеля (остается не более 70%). Такое количество никеля в растворе после его частичного отделения не мешает ИСП-АЭС определению мышьяка и сурьмы. Отношение количества мышьяка и сурьмы в конечном растворе и присутствующего изначально составляет более 93 %.

Таким образом, установлены оптимальные количества реактивов, которые требуется добавлять для ингибирования процесса осаждения мышьяка и сурьмы при отделении матрицы проб сталей осаждением: на 1 г пробы – не менее 15 см³ фтороводородной кислоты, 15 г ацетата натрия, рН 0-4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00317).

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИЕЙ

Михеева Э.Р., Катраева И.В., Подгузова М.В.

*Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23, корпус 5,
e-mail: biomikheeva@gmail.com*

Ключевые слова: анаэробная ферментация, биогаз, нитроцеллюлоза, навоз.

Характерной особенностью современного развития промышленности является высокая интенсивность и широкий спектр антропогенных загрязнений, поступающих и контактирующих с природной экосистемой. Накопление в окружающей среде неприродных материалов даже с минимальной токсичностью не может быть безопасным для биоты. Кроме того, возникает угроза нарушения экологического равновесия, поскольку доминирующее развитие получают организмы-деструкторы антропогенных загрязнений, что влечет за собой изменение трофических связей в экосистеме. Отходы производства нитроцеллюлозы, являясь нетоксичным материалом, в больших количествах приравниваются к веществам с выраженным мутагенным действием. Также следует отметить, что ди- и тринитраты целлюлозы с содержанием азота свыше 10%, находящиеся в составе отходов, являются условно взрывоопасными. Поэтому утилизация нитроцеллюлозы в составе шлама предполагает решение важной экологической и экономической задачи. Для выполнения этих задач весьма привлекательной с точки зрения безопасности для человека и окружающей среды является микробная деструкция отхода порохового завода. Целью работы является изучение соотношения общего углерода к общему азоту и состава биогаза в процессе анаэробной деструкции нитроцеллюлозного шлама микроорганизмами, присутствующими в конском навозе.

Для постановки эксперимента были взяты 6 колб на 500 мл, в три из которых были помещены конский навоз, массой $61,7 \pm 0,5$ г и влажностью 68,09% и вода $288,3 \pm 0,5$ г – контроль. Три другие колбы содержали $61,7 \pm 0,5$ г конского навоза, $12,5 \pm 0,05$ г нитроцеллюлозного шлама (НЦШ) и $288,3 \pm 0,5$ г воды – опыт. Исходная влажность во всех колбах составила $94 \pm 0,3$ %. На элементном анализаторе

Vario EL Cube (Elementar, Германия) определяли элементный состав отхода и навоза, на газовом хроматографе GC-2010 Plus (Shimadzu, Япония) – состав биогаза. Анаэробное сбраживание проводили в мезофильных условиях в течение 90 суток.

Содержание общего углерода и общего азота в конском навозе 42,365% масс сухого вещества и 1,675% масс сухого вещества соответственно и соотношение $C/N=25,3$. Для НЦШ $C/N=2,19$, общего углерода 24,8% масс сухого вещества и общего азота 11,3% масс сухого вещества. В результате инкубации наблюдали снижение соотношения общего углерода к общему азоту с 25,3 до 18,2. В опытных образцах это соотношение практически не изменилось: исходное $C/N=16,24$, конечное $C/N=16,04$. Изменение состава биогаза в опытных и контрольных пробах представлены на рисунках 1 и 2.

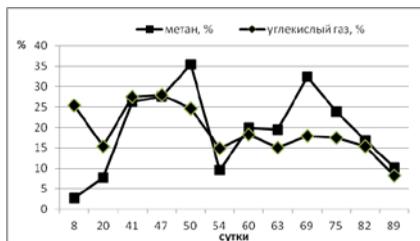


Рис. 1. Состав биогаза в контроле (конский навоз)

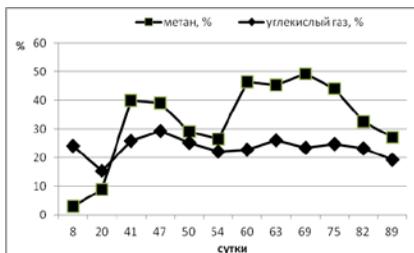


Рис. 2. Состав биогаза в опыте (конский навоз+НЦШ)

Из представленных рисунков видно, что в опытных образцах выделилось больше метана, чем в контрольных. Процесс метаногенеза был более стабилен в опытных образцах, чем в контроле. Таким образом, оптимальное соотношение для метаногенеза $C/N \sim 16$. Отход порохового завода может быть утилизирован микробиологической конверсией в анаэробных условиях с получением биогаза.

АНАЛИЗ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЛА ИСП МС

Новиков А.И., Дрогобужская С.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. В.И. Тананаева КНЦ РАН,*

Апатиты, Академгородок, 26 а, e-mail: 9537519571@mail.ru

Ключевые слова: ЛА ИСП МС, ГСО 2462-82, таблетированная форма, пластификатор, предел обнаружения.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА ИСП МС) является методом локального анализа, который позволяет осуществить прямое многоэлементное определение без растворения исследуемого образца. В мировой практике для анализа поликристаллических образцов предлагается несколько подходов, в том числе изготовление таблетированных форм [1]. В настоящее время метод ЛА ИСП МС достаточно распространен в зарубежной практике и редко используется в российских лабораториях. Метод ИСП МС является чувствительным методом анализа, с низкими пределами обнаружения, что позволяет выполнить анализ ультрамалой массы вещества, отбираемой с помощью ЛА. Ранее нами было показано, что предложенная методика приготовления таблетированных форм и анализа с помощью метода ЛА ИСП МС, является перспективной для использования в рутинной аналитической практике [2].

В качестве объекта исследования был выбран ГСО апатитового концентрата № 2462-82 (далее АК). Испарение образца проводилось на установке UP-266 MACRO (New Wave Research), лазер на основе алюмоиттриевого граната YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе до 20 Дж/см², частота повторения импульсов 1–10 Гц, диаметр пятна абляции 20 – 780 мкм, длительность импульса 4 нс, пробоподающий поток аргона 0,9 л/мин. Элементный анализ проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e. Форму кратеров испарения и размер прожига исследовали с применением микроскопа LEICA OM 2500 P с камерой LEICA DFC 290 (рис.).

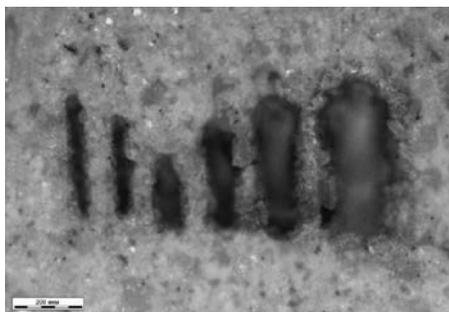


Рисунок. Изображения линий, полученных с помощью ЛА на таблетированной форме государственного образца состава апатитового концентрата ГСО № 2462-82

В ходе работы были приготовлены таблетированные формы образца АК с использованием пластификатора, выбраны оптимальные параметры UP-266 MACRO для испарения приготовленных таблеток, определены и рассчитаны пределы обнаружения некоторых элементов, аттестованных в объекте исследования, которые приведены в таблице.

В ходе работы были приготовлены таблетированные формы образца АК с использованием пластификатора, выбраны оптимальные параметры UP-266 MACRO для испарения приготовленных таблеток, определены и рассчитаны пределы обнаружения некоторых элементов, аттестованных в объекте исследования, которые приведены в таблице.

Таблица. Пределы обнаружения, полученные для ГСО АК № 2462-82 в зависимости от диаметра кратера ($\cdot 10^{-4}\%$).

Эл-т \ d	70 мкм	100 мкм	155 мкм	240 мкм
Y	0,52	0,15	0,12	0,06
La	0,60	0,19	0,14	0,08
Ce	0,56	0,18	0,13	0,08
Pr	0,25	0,08	0,06	0,04
Nd	0,59	0,19	0,15	0,08
Sm	1,32	0,43	0,33	0,19
Eu	0,61	0,20	0,16	0,09
Gd	1,10	0,37	0,29	0,16
Tb	0,31	0,11	0,09	0,05
Dy	1,34	0,47	0,37	0,19
Yb	1,10	0,48	0,41	0,20

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности и перспективности метода ЛА ИСП МС в рутинной аналитической практике для анализа порошков.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Craig C.A., Jarvis K.E., Clarke L.J.* An assessment of calibration strategies for the quantitative and semi-quantitative analysis of calcium carbonate matrices by laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry (LA–ICP–MS) //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2000. V.15. №8. P.1001–1008.

2. *Новиков А.И., Очкина А.К., Дрогобужская С.В.* Выбор условий приготовления таблетированных форм для ЛА ИСП МС //Матер. межрег. науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Апатиты, 15-17 апреля 2015 г. Апатиты: изд. КНЦ РАН, 2015. С.91-95.

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ
ФОСФАТНЫХ И БОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ,
СОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗО, ХРОМ, НИКЕЛЬ И СЕРУ**

**Орлова В.А., Галузин Д.Д., Семенов М.А., Козлов П.В.,
Середа В.А., Ремизов М.Б.**

*ФГУП «ПО «Маяк»,
пр. Ленина, 31, г. Озерск, Челябинская обл., 456780, e-mail: cpl@po-mayak.ru*

Ключевые слова: фосфатные стекла, рентгеновская дифракция, рамановская спектроскопия, термическая устойчивость, гидrolитическая устойчивость.

В настоящее время одной из наиболее важных проблем в радиохимии и технологии радиохимического производства является проблема обращения с отходами ядерных технологий. Общая тенденция в мире в этой области ориентирована на разработку и создание экологически безопасных композиций-фиксаторов, которые обладают механической прочностью, химической, в том числе гидrolитической, инертностью, устойчивостью к радиационному и тепловому воздействию. Перечисленные свойства должны сохраняться в течение длительного времени. Процесс получения материалов должен иметь удобную для массового применения технологию изготовления.

На ПО «Маяк» в качестве действующей технологии по обращению с жидкими радиоактивными отходами принято их остекловывание. В практике отверждения радиоактивных отходов наиболее широко применяются силикатные и фосфатные стекла. Ключевым фактором, определяющим температуры реализации стеклоподобного состояния и стойкость конечного продукта является химический состав.

Целью настоящей работы является изучение фазообразования в сложных системах закаленных и отожженных фосфатных и борофосфатных стекол, содержащих значительные концентрации компонентов высокоактивных отходов, критичных для процесса остекловывания, таких как железо, хром, никель, серу, имитирующих состав высокоактивных отходов емкостей-хранилищ.

Работа включала в себя следующие этапы: синтез фосфатов, характеристика их методами рентгеновской дифракции, рамановской

спектроскопии, изучение поведения стекол при нагревании и в гидrolитических условиях.

Синтез композиций представлял собой многоступенчатый процесс, включающий: приготовление стеклообразующих растворов, их упаривание и денитрацию, кальцинацию полученной стеклообразующей шихты, непосредственную варку стекол из кальцината.

Полученные закаленные фосфатные и борофосфатные стекла представляли собой однородные непрозрачные образцы насыщенного цвета (от темно-зеленого до почти черного), как правило, без посторонних включений. По данным рентгенографии почти все закаленные образцы являются рентгеноаморфными.

Оттоженные стекла визуально характеризовались пористостью и частичной кристаллизацией. На рентгенограммах исследуемых продуктов присутствовали рефлексы отражения, характерные для сложных орто- и пирофосфатов натрия алюминия $\text{Na}_5\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ (моноклинная сингония), $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (тетрагональная сингония), $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (структурный тип не определен), $\text{Na}_5\text{CaAl}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (тетрагональная сингония) в различных соотношениях.

Данные раман-спектроскопии свидетельствуют о принадлежности полученных соединений к классу ортофосфатов. На спектрах соединений присутствует широкая полоса в области $1100\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, характерная для колебаний связи P-O фосфорного тетраэдра.

Эксперименты по исследованию гидrolитической устойчивости проводились в статическом режиме в соответствии со стандартными методиками. Достигнутые минимальные скорости выщелачивания составили величины порядка $10^{-6}\text{ г/см}^2\text{сут.}$

РАЗРАБОТКА БИОФИЛЬТРАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ НАО ОТ НИТРАТ-ИОНОВ И МЕТАЛЛОВ

**Осталкевич С.С.¹, Сафонов А.В.², Трегубова В.Е.²,
Ильин В.А.², Хижняк Т.В.³**

ФГУП «РАДОН»,

*Москва,² ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва,³ ФИЦ Биотехнологии РАН,
Москва³, e-mail: ostalkevich@mail.ru*

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), денитрификация, сульфатредукция, металлоредукция, галоалкалофильные бактерии, биофильтрационная система.

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) на АЭС представляют собой многокомпонентные смеси, содержащие макрокомпоненты (нитрат-, сульфат-ионы в концентрации до 100 г/дм³), радионуклиды (кобальт, стронций, цезий и др.), тяжелые металлы (хром, молибден и др.) и органические соединения (оксалаты, ацетаты, ЭДТА, ПАВ), что обуславливает ряд сложностей при использовании стандартных физико-химических методов их очистки.

Известно, что биологические методы широко используются для очистки различных типов промышленных стоков от органических соединений, нитрат и сульфат-ионов, тяжелых металлов, за счет ферментативных клеточных процессов денитрификации (используя нитраты в качестве окислителя, в процессах анаэробного дыхания, бактерии способны восстанавливать их до молекулярного азота), сульфатредукции, металлоредукции (использование для дыхания металлов в высших степенях окисления). Эти методы не требуют использования агрессивных реагентов, сравнительно дешевы и просты в реализации.

Цель работы – изучение возможностей биологических методов обработки ЖРО для денитрации и сорбционной очистки от металлов перед их окончательным удалением.

В связи с тем, что средне- и низко-активные отходы в основном представлены щелочными солевыми растворами для работы были выбраны галоалкалофильные бактерии, обитающие в щелочной среде (рН 10) и бактерии, обитающие в загрязненных нитрат-ионами экосистемах в нейтральных значениях рН. В экспериментах

по определению кинетических параметров денитрификации ЖРО использовали культуры микроорганизмов, выделенных из экстремальных мест обитания: из экосистем, загрязненных радионуклидами (полигон "Северный" ГХК, подземные воды в районе бассейна Б-2 ОАО «СХК» и из хранилища пульпы ОАО «СХК»), из высокосолевых щелочных озер Кулундинской степи (Алтайский край) и чистая культура рода *Halomonas*. Штаммы культивировали на модельных растворах ЖРО (составы рассчитывали по реальным партиям ЖРО ФГУП «РАДОН» за 2014 г.).

В представленной работе были проведены исследования взаимодействия микроорганизмов по следующей схеме: 1) восстановление нитратов бактериями; 2) восстановление шестивалентного урана; 3) восстановление нитратов и уранил-иона при одновременном присутствии в среде и 4) восстановление хрома.

В ходе экспериментов было установлено, что в течение 5-7 суток большинство изученных культур эффективно восстанавливали нитрат-, уранил-, хромат-ионы.

Эксперименты, моделирующие биофильтрационную систему показали, что культуры были способны в течении 2,5 месяцев восстанавливать нитрат-ионы до азота при добавлении очередной порции отхода в систему. Таким образом, экспериментально доказана возможность денитрации ЖРО экстремофильными микроорганизмами для перевода растворенных нерадиоактивных нитратов в газообразный азот и выведения их из среды ЖРО.

Культуры также могли существовать в среде с концентрацией нитрат-ионов более 22 г/дм³. Компоненты отходов при добавлении органического вещества могут являться окислителями в процессах анаэробного дыхания клеток. Было установлено, что ацетат и оксалат-ионы, входящие в состав НАО могут быть подходящими донорами электронов для процесса восстановления нитратов и металлов, окисляясь до углекислого газа.

Дальнейшие эксперименты направлены на установление кинетических зависимостей денитрации, отбора наиболее перспективных штаммов и подбора для них оптимальных условий, и разработку системы биофильтра.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-05-08919 А).

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ

Пахомова О.А.¹, Логинова О.А.², Мокшина Н.Я.³,

¹ *Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина
Елец Липецкой обл., ул. Коммунаров, 28, e-mail: pakhomchik@mail.ru*

² *Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, пр. Революции, 19, e-mail: olkrivosheeva@mail.ru*

³ *ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»
Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 а, e-mail: moksnad@mail.ru*

Ключевые слова: кофеин, капиллярный электрофорез, определение.

Содержание кофеина – одна из важнейших характеристик безалкогольных напитков, в том числе в кофе и растворимых кофейных коктейлях. Большинство кофейносодержащей продукции, например, энергетические напитки, содержат повышенное содержание кофеина, который относится к активным психостимуляторам. При передозировке кофеина (свыше 300 мг в сутки) могут развиваться тревожность, возбуждение, спутанность сознания, двигательное беспокойство, тахикардия, обезвоживание.

Кофейносодержащие напитки находят широкое применение, в то же время границы диапазонов лечебной и токсической концентрации этого препарата близки, в связи с чем возникает необходимость контроля за содержанием кофеина в растительном сырье и пищевых продуктах

Актуальны исследования в области разработки легко выполнимого, экспрессного способа определения кофеина в энергетических напитках, растворимом кофе, некоторых видах зеленого чая.

В работе поставленная задача решалась с применением жидкостной экстракции и последующим анализом концентрата методом капиллярного электрофореза.

Пробоподготовка. При проведении аналитических исследований по содержанию кофеина в качестве стандартных образцов применяли индивидуальные вещества фирмы Fluka Chemie GmbH. Готовили раствор препарата в дистиллированной воде, к полученному раствору добавляли 75 г высаливателя (сульфат аммония) и при тщательном перемешивании доводили раствор до метки ди-

стиллированной водой. Кофеин из анализируемых напитков извлекали смесью этилацетат-хлороформ (0,2:0,8 мол.доли) из водно-солевого раствора при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Экстрагировали на вибросмесителе, в течение 7–10 мин устанавливается межфазное равновесие, раствор оставляли на 3–5 мин для расслаивания системы.

Электрофоретический анализ концентрата. В сухую пробирку типа Эппендорф помещали $0,5\text{--}1,0\text{ см}^3$ раствора пробы, центрифугировали в течение 5 мин при 5000 об/мин и анализировали в следующих условиях: ввод пробы при давлении 30 мбар в течение 5 с., длина волны 254 нм, напряжение +25 кВ, температура 20°C , время ввода пробы 7 мин, ведущий электролит – смесь раствора додецилсульфата натрия и тетрабората натрия. Регистрировали электрофореграммы, проверяли правильность автоматической разметки пиков, с помощью программного обеспечения «Эльфوران», идентифицировали компоненты.

При оптимизации условий электрофоретического определения кофеина подбирали оптимальный состав буферного раствора, тип и концентрацию мицеллообразователя, влияющую на разделяющую способность буферного раствора. Для исключения влияния буферного раствора и экстрагента были получены их электрофореграммы.

Методом «введено – найдено» установлено, что погрешность определения кофеина в энергетических напитках по предлагаемым методикам не превышает 5 %.

Проанализированы следующие безалкогольные и энергетические напитки, производимые в России: «Adrenalinerush» (ООО «Мегапак»), «Jaguar» (ООО «ЮнатеДБоттлинг групп»), «Coca-cola» (ООО «Кока-кола ЭйчБиСи Евразия»), кофе «Нескафе» (ООО «Nestle»). Содержание кофеина в напитках в общем соответствует заявленным производителями и находится на безопасном уровне, достаточном для достижения необходимого эффекта от их применения.

Разработанная методика определения кофеина в безалкогольных напитках применима для выполнения серийных анализов в производственных лабораториях пищевых предприятий.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛЛЮТАНТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Петров В.Г., Шумилова М.А.

*ФГБУН Институт механики УрО РАН, 426067, г. Ижевск,
ул. Т.Барамзиной д.34, e-mail: petrov@udman.ru*

Ключевые слова: экологический мониторинг, совершенствование, свойства загрязняющих веществ.

Методы экологического мониторинга, как правило, не учитывают особенностей поведения загрязняющего вещества (ЗВ) в окружающей среде [1]. Индивидуальной его особенностью с точки зрения воздействия на окружающую среду является значение допустимой концентрации [2]. Тем не менее, загрязняющее вещество имеет свои физико-химические особенности, которые влияют, в частности, на его способность к локализации и делокализации в почвах [3]. Основным условием накопления ЗВ в почве являются сорбционные процессы в почвенном поглощающем комплексе (ППК), имеющем катионообменную и анионообменную емкость. В соответствии с этим можно заключить, что поведение катионных и анионных форм поллютантов различаются. Почвы также имеют особенности в фильтрации атмосферных осадков через поверхностный слой, что сказывается на кинетику и механизм распределения ЗВ в почве. Учет этих особенностей позволяет разработать новые принципы организации мониторинга загрязняющих веществ от промышленных предприятий, обладающих повышенной опасностью, в частности, таких как объекты по уничтожению химического оружия (УХО), атомные станции и др.

В качестве примера можно рассмотреть результаты мониторинга объекта по уничтожению люизита в г. Камбарке в 2006-2009 г. На первом этапе работы была проведена обработка полученных данных для всех точек отбора проб и сравнивались построенные зависимости поведения тяжелых металлов (ТМ) и мышьяка для этих точек. Также изучалась динамика поведения отдельных ЗВ для всех точек и сравнивалась между собой. При анализе результатов было установлено, что поведение мышьяка как поллютанта в природных объектах отличается от поведения таких ЗВ, как соеди-

нения ТМ. Отличие в поведении может быть связано с тем, что техногенный мышьяк находится в природных средах в анионных формах, в то время как ТМ – в виде катионов. Это влияет на механизм сорбции мышьяка и ТМ почвенным поглощающим комплексом [4].

В дальнейшем были проведены лабораторные и полевые исследования особенностей поведения в почвах ЗВ в условиях прямой задачи при моделировании техногенного воздействия на почвы арсенитом натрия, который образуются при разложении люизита, а также отходами металлообрабатывающих предприятий, в виде пыли оксидов ТМ. Анализ содержания ЗВ в различных пробах проводили атомно-абсорбционным методом на приборе «Shimadzu-AA7000» [5].

На рисунках 1,2 приведены данные по степени выделения меди и мышьяка от объема воды, пропущенной через загрязненный слой почвы из загрязненных образцов почвы оксидом меди и арсенитом натрия в количестве 10 и 100 ПДК. Такие же зависимости были получены для хрома, кадмия, марганца и железа. В таблице приведены значения периода полувыведения ЗВ из загрязненного почвенного слоя, рассчитанные на основании лабораторных экспериментов. В качестве образца почвы был взят речной песок. Количество и характер атмосферных осадков определялось на основании данных метеонаблюдений для района расположения объекта по УХО [6].

Согласно табличным данным, очевидно, что арсенит натрия обладает достаточно высокой подвижностью. Загрязнение арсенитом натрия стремится к делокализации, имеет низкие значения периода полувыведения $T_{0,5}$. Значение $T_{0,5}$ из этих же образцов загрязненной почвы для оксидов тяжелых металлов – CuO , Cr_2O_3 , CdO , MnO_2 , составляет несколько десятков и сотен лет. Такая особенность арсенита натрия связана с его высокой растворимостью, что требует специальных мер при организации мониторинга техногенного воздействия этим соединением и санации загрязненной территории после работ по уничтожению ХО, что обусловлено высокой токсичности этого соединения.

При анализе особенностей поведения ЗВ в почве видно, что оксиды ТМ стремятся к локализации в почве, в то время как арсенит натрия, вследствие его высокой растворимости, стремится к делокализации.

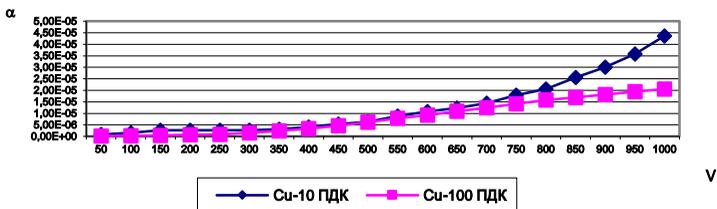


Рис. 1. Зависимость степени выделения меди – α (в долях от исходного содержания) из загрязненных образцов почвы 10 и 100 ПДК по Cu, от объема воды – V (мл), пропущенной через загрязненный слой почвы.

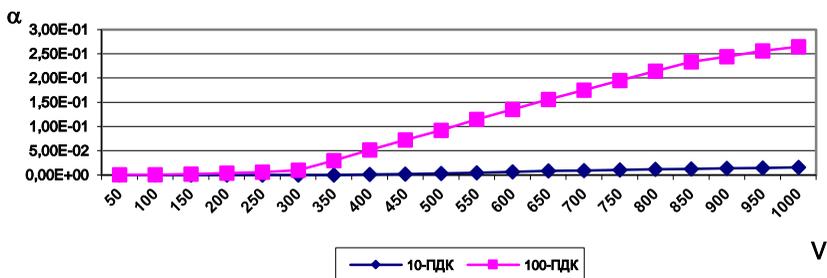


Рис. 2. Зависимость степени выделения – α (в долях от исходного содержания) NaAsO_2 из загрязненных образцов почвы 10 и 100 ПДК по As от объема воды – V (мл), пропущенной через загрязненный слой почвы

Таблица. Оценка периода полувыведения ЗВ из загрязненного слоя почвы при моделировании воздействия атмосферных осадков в виде дождя

Загрязняющее вещество	Загрязнение	Период полувыведения $T_{0,5}$, лет
CuO	10 ПДК	32
	100 ПДК	69
Cr ₂ O ₃	10 ПДК	51
	100 ПДК	257
CdO	10 ПДК	не выводится
	100 ПДК	885
MnO ₂	1 ПДК	26
Fe ₂ O ₃	1 ПДК	6
NaAsO ₂	10 ПДК	1,19
	100 ПДК	0,05

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. При мониторинге воздействия объекта по уничтожению люизита на природные объекты установлено, что характер поведения соединений мышьяка в почвах отличается от характера поведения других ЗВ, таких как ТМ. Это, вероятно, объясняется различием форм ЗВ: мышьяк находится в анионных формах, в то время как ТМ – в катионных. В ходе лабораторных и полевых испытаний показано, что загрязнение почвы арсенитом натрия, являющегося продуктом разложения люизита, стремится к делокализации в условиях воздействия атмосферных осадков в виде дождя, в то время как оксиды ТМ находятся в локализованном состоянии.

2. Учет особенностей поведения ЗВ в окружающей среде требует совершенствования подходов к мониторингу опасных промышленных объектов и санации загрязненных территорий.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для [имического, бактериологического, гельминтологического анализа.
2. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. – Введ. 01.04.2006, с изменениями от 2006-04-24. М., 2006. 15 с.
3. Химическое загрязнение почв и их охрана: Словарь-справочник/ Под ред. Д.С.Орлова и др. - М.: Агропромиздат, 1991, 303 с.
4. *Шуилова М.А., Набокова О.С., Петров В.Г.* Особенности поведения техногенного мышьяка в природных объектах // Химическая физика и мезоскопия, 2011. Т.13. № 2. С.262-269.
5. *Петров В.Г., Шуилова М.А.* Исследование особенностей поведения в почвах соединений тяжелых металлов как поллютантов // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика и химия, 2014, Вып.4, С. 38-45.
6. *Петров В.Г., Шуилова М.А., Янников И.М., Набокова О.С., Костылева И.И.* Связь между содержанием мышьяка в почве и количеством осадков для объекта по уничтожению химического оружия в г.Камбарке // Вестник Удмуртского университета, серия: Физика и химия. 2014. Вып. 1. С. 24-31.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШУНГИТА ПРИ СОЗДАНИИ РЕЗИНО-ТЕХНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИВИНИЛИЗОПРЕНОВОГО ОЛИГОМЕРА

Петрова Е.П., Овсянникова Н.В., Медведев В.П., Рахимова Н.А.

*Волгоградский государственный технический университет
400131, Россия, Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, 28,
e-mail: organicHYPERLINK "mailto:organic@vstu.ru"@HYPERLINK
"mailto:organic@vstu.ru"vstuHYPERLINK "mailto:organic@vstu.ru".HYPERLINK
"mailto:organic@vstu.ru"ru*

Ключевые слова: шунгит, мел, ПДИ-1к, относительное удлинение, прочность.

В целом исследования и опытное опробование шунгитов в резиновых смесях выявило следующие эффекты:

1. Возможность замены шунгитом малоактивного и полуактивного углерода.

2. Шунгит наполненные резины обладают улучшенными динамическими свойствами – сопротивлением росту трещин при изгибе с проколом, пониженным теплообразованием при знакопеременном изгибе, динамической выносливостью при угловом вращении.

3. Наполнение резин шунгитом значительно увеличивает их термостойкость.

4. Применение шунгита позволяет создать высоконаполненные (400 масс.ч. шунгита на 100 масс.ч. каучука) РТИ с необычными свойствами-высокой твердостью и ударпрочностью.

5. Шунгит легко вводится в каучук в процессе смешивания, требует меньше энергозатрат.

6. Применение шунгита позволяет улучшить санитарно-гигиеническую обстановку на предприятии, т.к. шунгит меньше пылит.

7. Шунгит может применяться в резиновой промышленности для производства шин, резино-технических изделий (РТИ) и резиновой обуви.

8. Введение в хозяйственный оборот шунгита позволит сократить объем «грязных» технологий получения наполнителей для резин – белой сажи и техуглерода.

В качестве полимерного составляющего полиуретана использовался олигомер ПДИ-1К и с хлорпарафином марки ХП-470 и нетоксол.

В ходе проведенных экспериментов показано, что шунгит можно использовать для приготовления смесей на основе ПДИ-1к; заметно улучшение физико-механических свойств композитов при использовании шунгита: заметно существенное увеличение прочности практически в 2 раза, относительного удлинения, показатели твердости практически не изменились; использование пластификатора нетоксола позволяет повысить содержание шунгита в композиции и тем самым снизить стоимость материала, что является необходимым условием для эксплуатации резино-технических изделий. Шунгитовый наполнитель мало пылит, что позволяет улучшить санитарно-гигиеническую обстановку на предприятии, соответственно в производственном процессе упрощается система вентиляции и улучшаются условия труда, также он позволяет сократить выбросы в атмосферу, легко вводится в процессе смешения и требует меньших энергетических затрат для распределения в качуке.

Таким образом, проведенные исследования показали, что влияние шунгита на свойства композиционного материала на основе ПДИ-1к приводит к повышению физико-механических показателей, что в конечном итоге мы можем рекомендовать использование шунгита в производстве для спортивных покрытий, что сделает более экономически выгодным производство.

МЕТОД КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ГИДРОХИМИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ РАЗРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Петрухина Е.В., Польская Н.Н., Самойленко А.Ю.

*Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ВолгоградНИПИморнефть»
в г. Волгограде, 400078, г. Волгоград, пр. Ленина, 96,
e-mail: epetrukhina@lukoilymn.ru*

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, гидрохимический мониторинг, пластовые воды.

Добыча нефти и газа обычно сопровождается отбором из продуктивных слоев значительных объемов попутной воды. Поэтому информация о составе и свойствах пластовых, закачиваемых и попутно добываемых вод является необходимой как на стадии поисков и разведки, так и при разработке углеводородных месторождений. Информативность гидрохимических исследований зависит от достоверности диагностики характера пробы воды – пластовая, закачиваемая, техногенная и т. д. [1].

Достоверность определения природы вод в свою очередь зависит от планирования условий и места отбора, количества отбираемых проб, а также оперативности, качества анализа их химического состава и перечня определяемых компонентов.

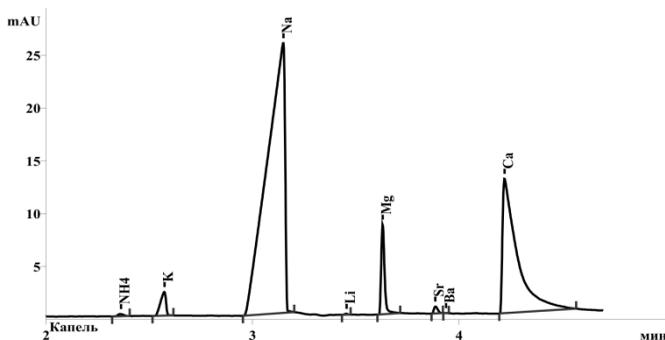
В настоящее время одной из самых распространенных схем гидрохимических исследований вод остается шестикомпонентная схема на основе титриметрических и гравиметрических методов анализа. Она включает определение в пробах воды массовых концентраций хлорид-, сульфат-, гидрокарбонат-, карбонат-ионов, а также ионов кальция и магния. Такой подход не позволяет обеспечить получение достоверной информации о полном перечне компонентов химического состава проб, а также идентифицировать природу вод.

В нашем филиале аналитические методы определения концентраций компонентов вод были заменены современным высокоточным методом капиллярного электрофореза.

Метод основан на разделении заряженных компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля. При нахождении раствора в тонком кварцевом капилляре электрическое поле, наложенное вдоль капилляра,

вызывает в нем движение заряженных частиц и пассивный поток жидкости. При этом компоненты смеси начинают двигаться с разной скоростью, зависящей, в первую очередь, от заряда и массы и, соответственно, в разное время достигают зоны детектирования, в результате чего проба разделяется на индивидуальные компоненты. Полученная последовательность пиков называется электрофореграммой. Качественной характеристикой компонента является время миграции, а количественной – высота или площадь пика, пропорциональная его концентрации [2].

Метод позволяет определять следующие компоненты вод: ионы аммония, натрия, калия, лития, магния, стронция, бария и кальция; хлорид-, сульфат-, бромид- и йодид-ионы. Определение возможно в пробах со сложной матрицей и высокой минерализацией (например, фильтраты буровых растворов на водной основе).



Электрофореграмма катионного состава пробы пластиковой воды

Данные о компонентах химического состава проб воды, полученные с применением метода капиллярного электрофореза, позволяют повысить достоверность диагностики природы вод [3], а также на более высоком уровне прогнозировать процессы солеотложения в пластовых условиях и на промышленном оборудовании.

Материалы работы будут интересны и полезны специалистам, работающим в области гидрохимического мониторинга и решающим с помощью количественных химических исследований научные и практические задачи разведки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дмитриевский А.Н., Муляк В.В.* Гидрохимические методы анализа и контроля разработки нефтяных месторождений. – М.: ГЕОС, 2007. – 244 с.
2. *Комарова Н.В., Каменцев Я.С.* Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». – СПб: ООО «Веда», 2006. – 212 с.
3. Определение катионного состава проб водной фазы методом капиллярного электрофореза при опробовании пластов скважины 11 Ракушечная / Е. В. Петрухина, А.Ю. Самойленко, Л.В. Шумаева и др. // Принципы и методы изучения нефтегазовых месторождений: сборник статей Филиала ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ВолгоградНИПИморнефть» в г. Волгограде. – 2015. – Вып. 73. – С. 121–129.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДОВ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ АГЕНТОВ, ПОВЫШАЮЩИХ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Проскурина В.Е., Шаброва Е.С., Галяметдинов Ю.Г.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»,
Россия, 420015 Казань, К.Маркса, 68, e-mail: shabrova.93@mail.ru*

Ключевые слова: флокуляция, полимер-неорганические гибриды, очистка водных систем.

Разработка эффективных технологий регулирования устойчивости дисперсных систем актуальна и важна для многих промышленных процессов, связанных с необходимостью интенсификации и повышения селективности разделения твердых и жидких фаз при флокуляции, фильтрации, отстаивании, отделении и обезвоживании полученных осадков. Среди большого ассортимента флокулирующих систем в настоящее время перспективно применение полимер-неорганических гибридов на основе анионных сополимеров и золь переходных металлов, характеризующихся высокой сорбционной активностью и способностью повышать экологические показатели при очистке водных систем.

В режиме стесненного оседания изучены процессы коагуляции и флокуляции суспензии бентонитовой глины при последовательном введении анионных флокулянтов и гибридов на их основе с низкой и высокой молекулярной массой и с различной концентрацией ионогенных звеньев β . В качестве реальной дисперсной системы (ДС) использовали бентонитовую глину со средним радиусом частиц $D\bar{F} = 7,28 \cdot 10^{-6}$ м и с плотностью $2,63 \cdot 10^3$ кг/м³. Анионными флокулянтами служили: статистический сополимер акриламида с акрилатом натрия ($M = 13,5 \cdot 10^6$, $\beta = 71,2$ % мол.), промышленный полимерный образец «Аккофлок» – статистический сополимер акриламида с акрилатом калия ($M = 4,27 \cdot 10^6$, $\beta = 18$ % мол.) и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы Na-КМЦ ($M = 0,14 \cdot 10^6$, $\beta = 100$ % мол.). Установлена высокая эффективность флокулообразования в ДС с участием анионного сополимера акриламида с акрилатом натрия по сравнению с натриевой солью кар-

боксиметилцеллюлозы и промышленным полимерным образцом «Аккофлок». По сравнению с индивидуальными полимерными добавками реализуется рост флокулирующих показателей гибридных образцов в результате эффекта синергизма неорганической и полимерной составляющих. Установлена корреляция между величинами флокулирующего эффекта и средними размерами образующихся агрегатов-флокул на стадии уплотнения осадков. Отмечена зависимость адсорбционной способности макромолекул сополимеров, их конформации и вероятности образования либо якорных, либо мостиковых связей при взаимодействии макроионов с частицами дисперсной фазы от концентрации ионогенных звеньев β . Наблюдается существенное повышение константы уплотнения, связанное с образованием флокул на первой стадии процесса седиментации.

Полученные гибридные полимер-неорганические системы вносят существенный вклад в разработку и внедрение оптимальной технологии направленного регулирования седиментационной устойчивости сложных, многокомпонентных дисперсных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№15-03-01399).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КАОЛИНОВЫХ ЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ФЛОКУЛЯЦИИ

Руденко М.С., Фотина К.М., Дрябина С.С., Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет,
400005 г. Волгоград, пр. Ленина, 28, e-mail: ignatova.post@gmail.com*

Ключевые слова: флокуляция, полиэлектролитный комплекс, механизм флокулообразования.

Образование полиэлектролитных комплексов при смешивании водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов за счет их кооперативного электростатического связывания в настоящее время хорошо изучено [1]. Известны работы, посвященные использованию композиций противоположно заряженных полиэлектролитов в качестве флокулянтов в процессах водоочистки [2, 3]. В настоящей работе изучено влияние процесса комплексообразования на флокуляцию модельной суспензии каолина.

В качестве объектов исследования выбраны поли- N,N,N,N – триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфат (К) и поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислота (А) как полиэлектролиты, обладающие высокой молекулярной массой (4,37 и 2,84 млн., соответственно), высокой плотностью заряда (3,86 и 4,8 мэкв/г, соответственно), и способные хорошо адсорбироваться на различных поверхностях. Исследование процесса флокуляции проводилось в условиях модельной системы – водной суспензии каолина (марки КСД со средним размером частиц 18 мкм, величиной электрокинетического потенциала $\xi = -9,4$ мВ и концентрацией дисперсной фазы 0,8 масс %). Методами турбидиметрии, оптической микроскопии и микроэлектрофореза изучены кинетические (скорость седиментации V_s) и гранулометрические (степень агрегации α_s и плотность флокул ρ_F) характеристики каолиновой суспензии при последовательных режимах введения флокулянтов при суммарной концентрации полиэлектролитов 1 мг/л и различных значениях Z . Z – параметр, характеризующий соотношение мольных концентраций полианиона и поликатиона в системе $Z=[A]/[K]$.

Таблица. Характеристики каолиновой суспензии при флокуляции

Режим	Z	V_s, c^{-1}	α_s	$\rho_f - \rho_0, \text{кг/м}^3$	ξ -потенциал
А+К	0,3	2,6	5,64	207,28	6,65
	0,51	1,3	6,88	216,01	7,48
	0,82	1,2	8,38	108,54	-2,69
	1,18	3,5	5,39	664,0	—
К+А	0,3	2,88	7,73	300,86	14,16
	0,51	3,26	10,43	216,0	12,75
	0,82	4,14	10,57	309,71	-5,11
	1,18	4,71	4,50	1229,66	—

Очевидно, что при совместном присутствии анионного и катионного флокулянта возникают специфические взаимодействия между разнозаряженными макромолекулами. При режиме введения А+К, макромолекулы анионного полиэлектролита закрепляются на частицах каолина за счет Ван-дер-ваальсовых сил притяжения и за счет большого размера приводят к агрегации по механизму «мостикообразования». При этом сохраняется отрицательный поверхностный заряд, благодаря чему введенный далее поликатион, взаимодействуя с полианионом, участвует в формировании полиэлектролитного комплекса на поверхности частиц дисперсной фазы. Это способствует образованию прочных связей между частицами дисперсной фазы, что проявляется в повышении плотности флокул, и как следствие, скорости седиментации. При обратном режиме введения – сначала поликатиона К, его макромолекулы прочнее связываются благодаря дополнительному вкладу электростатического взаимодействия между частицами и заряженными центрами поликатиона. Макромолекулы полианиона, добавленные после, взаимодействуют с оставшимися положительными центрами поликатиона, способствуя увеличению степени агрегации частиц. Но при этом плотность образующихся флокул практически не изменяется по сравнению с добавлением индивидуального поликатиона К.

Данные, полученные при исследовании зависимости величины ζ -потенциала от соотношения полиэлектролитов в системе отражают предполагаемый механизм флокуляции. При введении сначала катионного полиэлектролита, затем анионного поверхность частиц каолина перезаряжается уже при малых Z и остается заряженной положительно с увеличением соотношения содержания анионного и катионного полиэлектролитов, перезаряжаясь и вновь приобретая отрицательный заряд при предельном Z: адсорбиру-

ванный поликатион активно нейтрализуют поверхностный заряд, а введенный после полианион нейтрализует положительно заряженную поверхность частиц, укрупняя и уплотняя флокулы, но не меняя их заряд вплоть до стехиометричного соотношения с поликатионом. В данном случае наблюдается нейтрализационный механизм флокуляции.

При введении полиэлектролитов в обратном порядке отрицательно заряженная поверхность частиц затрудняет адсорбцию макромолекул полианиона, поэтому на поверхности частиц они находятся в виде «петель» и «хвостов» – несвязанных участков, с которыми затем взаимодействует поликатион. В данном случае в системе имеет место конкуренция между флокуляцией и комплексообразованием в растворе: часть введенного после поликатиона взаимодействует с неадсорбированными молекулами полианиона, образует комплекс, который также может участвовать в процессе флокулообразования. Здесь в наибольшей степени проявляется мостичный механизм флокуляции: образуются более рыхлые хлопья. При введении полиэлектролитов в стехиометрическом соотношении образующиеся флокулы имеют максимальную плотность, что объясняется формированием на поверхности частиц полиэлектролитного комплекса.

Таким образом, при изучении флокуляции в условиях водной дисперсии каолина в присутствии противоположно заряженных ПЭ, показана возможность интенсификации разделения дисперсий. Такой эффект связан с высокой агрегацией частиц при адсорбции поликатиона, при этом сохраняется гидрофильность поверхности частиц за счет заряженных участков макромолекул, обращенных в раствор, и последующим уплотнением флокул при введении полианиона за счет взаимодействия с противоположными зарядами на поверхности и увеличения ее гидрофобности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части (госзадание № 2014/16, проект № 1949)

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов, В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и конденсированной фазе // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74, вып. 1 – С.5-23.
2. Мягченков В.А. Проскура В.Е. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов : монография. Казань : КГТУ, 2011. – 296 с.
3. Petzold, G. Schwarz S. Polyelectrolyte complexes in flocculation applications // *AdvPolymSci* (2014) 256: 25–66.

ПРИМЕНЕНИЕ ПК ПРИ ОБРАБОТКЕ ХРОМАТОГРАММ В ТОНКОМ СЛОЕ

Санникова Н.Ю., Губин А.С., Репин П.С., Попова Л.В., Суханов П.Т.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394036 Воронеж, пр. Революции, 19, e-mail: cni@inbox.ru*

Ключевые слова: хроматография в тонком слое, определение, программа, сканер.

Применение хроматографии в тонком слое для решения аналитических задач связано с необходимостью быстрой качественной и/или количественной оценки состава образца. Количественные измерения выполняют денситометрами, спектрофотометрами диффузного отражения, простейшими планиметрами.

Современные электронные средства обработки экспериментальных данных позволяют снизить затраты времени и труда на получение информации о составе анализируемой пробы при хроматографировании на плоскости. Программы устанавливаются на персональный компьютер, адаптированы для офисного сканера и позволяют перевести графическое изображение в оцифрованный сигнал.

С применением программного продукта «ТСХ-Менеджер 4.0.1» произведен анализ липидного состава проб отходов масложировой промышленности. Анализ проводили на пластинках марки «Sorbfil». Система растворителей: петролейный эфир (40-70), диэтиловый эфир и уксусная кислота в соотношении объемных частей 80, 20 и 1 соответственно. Проявление хроматограмм осуществляли насыщенным парами йода. Проявленные хроматограммы сканировали при разрешении 600 dpi. Идентификацию веществ проводили на основе табличных значений коэффициента подвижности компонентов (R_f). Количественный анализ выполняли методом градуировочного графика. Минимально определяемые концентрации аналитов 0,5 – 0,1 мг/дм³. Относительная погрешность определения около 15 %.

Сотрудниками университета разработана программа «Расшифровка хроматограмм» для качественного (идентификация по коэффициентам R_f , метод «свидетелей») и количественного (с приме-

нием градуировочного графика) анализа смеси веществ, разделенных методами хроматографии на плоскости (в тонком слое, на бумаге). Программа отличается от аналогов понятным и доступным интерфейсом, ее применение обеспечивает высокую селективность и низкую погрешность определения.

Программа «Расшифровка хроматограмм» применена при определении синтетических пищевых красителей в продуктах питания. Хроматографическое разделение ацетоновых экстрактов красителей выполняли на пластинах марки «Sorbfil». Состав подвижной фазы: бутиловый спирт, ацетон и гидроксид калия с концентрацией 0,1 моль/дм³ в объемном соотношении 5 : 2 : 1.

Полученную хроматограмму смеси красителей сканировали с применением офисного сканера при разрешении 600 dpi, сохраняли в виде рисунка (формат BMP) и вводили в программу. Цифровое изображение хроматограммы представляло битовую матрицу. Выделяли точки начала и окончания хроматографирования, а также пятна красителей. Программа устанавливала цвет фона, соответствующий максимально повторяющемуся цвету. Средняя точка пятна красителя устанавливалась как среднее арифметическое координат точек на пластине, принадлежащих пятну, т.е. отличающихся от цвета фона.

Автоматически устанавливалось расстояние, пройденное фронтом растворителя и точкой пятна с наибольшей интенсивностью окраски, вычислялись и сравнивались коэффициенты R_f компонентов анализируемой смеси и стандартных веществ («свидетелей»). По базе данных стандартов красителей программа строила зависимость площади пятна S от концентрации C и рассчитывала содержание аналита в концентрате. Полученные зависимости описывались прямыми (коэффициенты корреляции 0,98 – 0,99) и аналогичны градуировочным графикам.

Минимально определяемые концентрации красителей в анализируемых ацетоновых экстрактах 0,01 – 0,001 мг/дм³. Относительная погрешность определения красителей с применением офисного сканера и персонального компьютера не превышает 10 %.

**ВЫДЕЛЕНИЕ, КУЛЬТИВИРОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ
ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ФЕНОЛОКИСЛЯЮЩИХ
МИКРООРГАНИЗМОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
БИОПРЕПАРАТА ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

**Соколова И.В., Колотова О.В., Постоев А.Е.,
Бархударян Д.Н., Кузнецова М.А.**

*ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»
400131, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, e-mail: mogi-irina@yandex.ru*

Ключевые слова: биологическая очистка сточных вод, штаммы-деструкторы фенолов.

Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий, поэтому поступление их в водоемы и водотоки резко ухудшает общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы и вызывая изменения режима биогенных элементов и растворенных газов. Самоочищение водоемов от фенола протекает достаточно медленно, поэтому до сброса фенолсодержащие стоки подвергают глубокой очистке.

Химические методы очистки сточных вод требуют наличия специального оборудования, реактивов.

Биологическая очистка сточных вод не требует сложного оборудования, ее эффективность зависит от максимальных концентраций токсиканта, к которым устойчив штамм-деструктор и не приводящих к ингибированию процесса биоразложения.

В ходе мониторинга вод Северного Каспия вблизи скважин для добычи нефти были обнаружены микроорганизмы, способные использовать фенол в качестве единственного источника углерода. Для оценки их численности применяли метод предельных разведений и определение их НВЧ в 1 мл морской воды или в 1 г донных отложений. Посев разведений воды и донных отложений (готовили 5 последовательных разведений в изотоническом растворе) по 2 повторности для каждого разведения осуществляли в жидкую селективную среду Егоровой следующего состава (г/л) [1]:

K_2HPO_4 – 1,0; $(NH_4)_2SO_4$ – 0,1; $MgSO_4$ – 0,2; $NaCl$ – 0,2; $CaCl_2$ – 0,1; $FeCl_3$ – 0,02; $MnSO_4$ – 0,01; $(NH_4)_2HPO_4$ – 0,5; фенол – 1,0.

Культивирование посевов осуществляли при температуре 28 – 30 °С, учет результатов производили через 7 – 14 суток, отмечая пробирки с помутнением селективной среды. Из всех исследованных образцов были отобраны 4 водных пробы и 4 пробы с донными осадками с наибольшим количеством фенолоксиляющих микроорганизмов (2,5-5,0 тыс. кл/мл). Из отобранных образцов методом накопительных культур на среде Егоровой было выделено 18 штаммов, активных в отношении фенола, как единственного источника углерода.

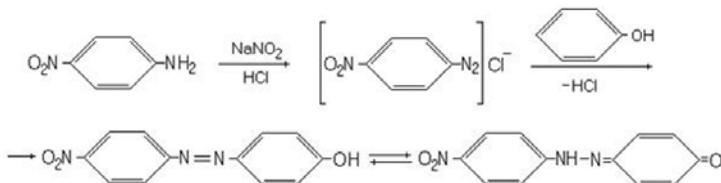
Целью следующего этапа исследования был выбор штамма, характеризующегося максимальной урожайностью. Для этого производили посев 1,0 мл бактериальной взвеси с концентрацией $1,0 \cdot 10^9$ м.к./мл в 10 мл среды Егоровой с концентрацией фенола 0,5 г/л, 1,0 г/л, 1,5 г/л, 2,0 г/л соответственно. Стационарное культивирование осуществляли при $t = 30,0$ °С в течение 6 суток. Нарастание бактериальной массы определяли оптическим методом с помощью фотоколориметра КФК-2 при длине волны 750 нм по оптической мутности культуральной жидкости относительно незасеянной питательной среды с соответствующей концентрацией фенола. В результате проведенной серии исследований определен наиболее активный штамм, растущий в жидкой селективной среде с концентрацией фенола 1,5 г/л.

Были изучены культуральные и морфологические свойства данного штамма [2]. Он является аэробом, видимые колонии на МПА вырастают в течение 72 ч, на селективной среде – в течение 24-48 ч. Колонии размером 1 мм, круглые, гладкие, со временем приобретают розоватый оттенок, на 7 сутки появляется видимый субстратный мицелий, который при рассмотрении на небольшом увеличении объектива (x4) представляет собой синнемы. Воздушный мицелий отсутствует. Штамм обладает кислотоустойчивостью, при окраске по Граму клетки окрашиваются грамположительно. Подвижен, температурный оптимум 28 -37 °С, при 21 °С и 43 °С растет, но медленнее.

По описанным выше признакам выделенный штамм отнесен к семейству Actinomycetaceae, роду Rhodococcus [3].

Определение остаточного количества фенола при культивировании изучаемых микроорганизмов в жидкой питательной среде с

исходной концентрацией фенола 1,5 г/л проводили фотометрическим методом с использованием фотоколориметра КФК-2. Для этого применяли методику, основанную на образовании окрашенного соединения в результате реакции остаточного фенола в культуральной жидкости с продуктом диазотирования *p*-нитроанилина [4]:



Измеряя оптическую плотность полученных растворов, и определяя концентрацию фенола по калибровочному графику, можно судить об эффективности его биоразложения изучаемыми микроорганизмами. Полученные данные свидетельствуют о практически полном использовании фенола исследуемым штаммом *Rhodococcus* spp. (более 99% при поверхностном культивировании в течение 6 суток).

Таким образом, полученный штамм является перспективным для получения биопрепарата для очистки промышленных фенолосодержащих сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений/ Под ред. В.А. Аббакумова Л.: Гидрометеиздат, 1983.240 с.
2. Хоулт, Дж. Определитель бактерий Берджи /Дж. Хоулт, Н. Криг, П. Смит и др./М.: Мир .Т.2. 835 с.
3. *Tenner, E.З.* Практикум по микробиологии: Учебное пособие для ВУЗов /Е.З. Теппер, В.К. Шильникова, Г.И. Переверзева; под ред. Г.И. Переверзевой. 5-е изд, пер. и доп. М., Дрофа, 2004. 256 с.
4. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений . М:Химия. 1970. 343 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОЛОННЫХ АЭРОТЕНКОВ С ВСПУХШИМ АКТИВНЫМ ИЛОМ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Тихонова А.А., Владимцева И.В., Черненко В.А.

*Волгоградский государственный технический университет
г. Волгоград, просп.Ленина, 27, e-mail: asi91@mail.ru*

Ключевые слова: биологическая очистка, вспушенный активный ил, аэротенки колонного типа, оксиджетная аэрация, кавитация низкой интенсивности.

Сточные воды химических предприятий зачастую содержат значительное количество органических загрязнителей, которые могут быть утилизированы на сооружениях биологической очистки. Известные схемы классических очистных сооружений биоочистки базируются на применении аэротенков коридорного типа, в которых утилизация загрязнений осуществляется активным илом, содержащим биоценоз микроорганизмов, чувствительных к целому ряду параметров окружающей среды (температуре, рН, токсическим веществам, высокой концентрации загрязнителей). Это приводит к необходимости строгого соблюдения технологического режима очистки, предварительного разбавления высококонцентрированных стоков, увеличению потока сточной воды, относительно низкой скорости разложения загрязнений, потребности в больших площадях под очистные сооружения.

Альтернативой классической технологии биологической очистки является применение сооружений колонного типа, позволяющих в сотни раз сократить занимаемые очистными сооружениями площади и при этом вписаться в любую многоэтажную жилую и промышленную застройку.

Наибольший эффект при использовании аэротенков колонного типа дает применение вспушенного активного ила. В классических аэротенках вспухание ила возникает вследствие низкой способности активного ила к осаждению. Вспухание ила обычно вызвано такими причинами, как низкое значение рН или высокой концентрацией жиров (более 25 мг/л). В таких условиях формируется биоценоз с микроорганизмами нитчатой структуры или размножением мицелиальных форм микроскопических грибов, которые снижают

седиментационные свойства ила и повышают иловый индекс до $150 \text{ см}^3/\text{г}$, что является неблагоприятным фактором для биоочистки сточной воды [1]. При этом происходит нарушение режима эксплуатации очистных сооружений и загрязнение природных водоемов в результате выноса с очищенной водой практически всей массы активного ила в водный объект. Во всем мире ведется борьба с проявлениями вспухания активного ила, которая не дает ощутимых результатов.

В то же время всплытие активного ила происходит в результате прикрепления к его хлопьям пузырьков воздуха, который является источником кислорода, необходимого для активного роста микроорганизмов и эффективной утилизации ими органических загрязнений сточной воды. Вспухший активный ил имеет большую окислительную мощность, не подвержен отрицательному влиянию перепадов биохимических нагрузок и сложного гидравлического режима. Вспухший ил проводит глубокую минерализацию органических загрязнений, что позволяет обеспечить:

- высокое качество очищенной воды до требований сброса в рыбохозяйственный водоем без применения химических реагентов;
- нулевую эмиссию вредных выбросов в атмосферу, благодаря чему происходит ее оздоровление;

Применение вспухшего активного ила возможно при использовании сооружений колонного типа, при этом давление водяного столба может быть повышено более $0,1 \text{ Мпа}$, что увеличивает количество растворенного кислорода (более 10 мг/л).

В работе было проведено изучение возможности использования вспухшего активного ила на действующих очистных сооружениях Воронежана реальном стоке в колонной установке, состоящей из набора труб диаметром $1000\text{-}1200 \text{ мм}$ и высотой (длиной) $11000\text{-}12000 \text{ мм}$. В лабораторных условиях вспухший активный ил получить не удавалось.

В аэротенке концентрацию растворенного кислорода доводили до $18\text{-}20 \text{ мг/л O}_2$ с использованием оксиджетов (разновидность эжектора прямого типа без камеры смешения). Для обеспечения устойчивого рабочего состояния вспухшего активного ила циркулирующую иловую смесь при помощи турбоджетов подвергали постоянному воздействию гидравлической кавитации низкой ин-

тенсивности с целью снижения числа кавитации до 0,01-0,001[2]. Всплывающий на поверхность аэротенков активный ил забирали на циркуляцию при помощи воронкообразного устройства. После аэротенкаводонасыщенная смесь вспухшего активного ила поступала в седиментатор, проходя через биологическую пленку, размещенную на закрепленной полимерной загрузке. При этом хлопья преобразовывались сначала в мельчайшие флоккулы, а затем в большие флоккулы. При достижении удельного веса более единицы тяжелые флоккулы выпадали в конусную часть седиментатора и при помощи циркулирующих насосов возвращались в аэротенки на регенерацию. После регенерации флоккулы иловой смеси возвращались в первоначальное «развернутое» рабочее состояние.

Проведенные исследования показали, что использование колонных аэротенков с вспухшим активным илом позволяет решить задачу уменьшения площадей, занимаемых очистными сооружениями. На основании разработанных технологических решений удается вести не только эффективную очистку сточных вод химических предприятий, но и проводить глубокую минерализацию как вновь образующегося, так и депонированного илового осадка, образующегося в результате проведения биологической очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харькина О.В., Харькин С.В. Проблемы эксплуатации сооружений очистки сточных вод и их решения: вспухание и пенообразование активного ила // Справочник эколога. – 2015. - №2. 2. Пат.2146231 Российская федерация, МКП С02F3/34, С12N1/00. Способ биологической очистки сточных вод. / Степкин А.А., Степкина Ю.А.; заявл.12.05.98; опубл. 10.03.00, Бюл. №7.

О СОРБЦИИ ПЫЛЕВЫХ ЧАСТИЦ В АТМОСФЕРЕ ПРЕДПРИЯТИЙ

Тужиков М.О.¹, Тертишников И.В.¹, Азаров В.Н.²

¹Волгоградский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Волгоград, ул. 40 лет ВЛКСМ, 63, e-mail: vfcatalysis@yandex.ru ,

²Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,
Волгоград, ул. Академическая, 1, e-mail: kaf_bgdvt@mail.ru

Ключевые слова: цемент, адсорбция, вредные вещества, пыль

Экологические проблемы химической технологии – одно из наиболее важных направлений исследований в настоящее время. Практически на любом химическом предприятии существуют вредные выбросы в атмосферу. Любая пыль способна сорбировать вредные вещества и переносить их, тем самым распространять загрязнения на большие расстояния. В зависимости от размера частиц пыли ее адсорбционная способность различается, а также различны механизмы воздействия на окружающую среду и организм человека, так как особо мелкие частицы, размером от 10 мкм способны оседать в верхних дыхательных путях [1,2]. Более дисперсные частицы проникают в легкие. В случае содержания таких частиц ядовитых веществ, они способны вызывать не только ожоги слизистых, но и обладать токсичным действием на организм в целом. Таким образом, исследования для определения количественного и качественного состава пыли особо актуальны, так как они позволяют более точно определить вредность загрязнения на химических предприятиях.

Источниками пыли на производствах могут служить механическое дробление, размол, истирание. Все производственные корпуса изготовлены с применением цемента различных марок, которые подвержены старению. При эксплуатации возможно образование пыли как раз из этих источников [3]. Как правило, пыль представляет собой оксиды кремния (IV), железа (II, III), алюминия, кальция и магния. Цемент в своем составе в добавок к этим оксидам имеет оксиды калия, натрия и серы (IV). Отличие состоит в том, что основной компонент пыли это диоксид кремния, а цемента – оксид кальция, который сам по себе при длительном контакте может вызывать тяжелые ожоги, на слизистые – стекловидный отек и резкую гиперемию, конъюнктивы. Поэтому особый интерес представляет

изучение адсорбционной способности цемента для дальнейшей оценки вредности загрязнений предприятий.

Было установлено, что различные образцы цемента практически одинаково адсорбируют углеводородные соединения. Отличие состоит только в количестве адсорбированного вещества. Для исследований использовались образцы наиболее распространенные в регионе Волгоградской области выпускаемые ОАО “Себряковцемент”: ЦЕМ-I 42,5Н, ЦЕМ-II/A-III 42,5Н, и цемент из розничной продажи ПЦ 500-Д0-Н. Обнаружено, что на поверхности всех образцов цемента имеет место полимолекулярная адсорбция с дальнейшей капиллярной конденсацией. Проведенные исследования показывают, что при увеличении влажности воздуха количество адсорбируемого вещества уменьшается.

Данные исследования помогут сделать вывод, что необходим строгий контроль в области выбросов пыли на промышленных предприятиях химической технологии, так как они могут содержать в себе различные токсичные соединения, которые в дальнейшем, при попадании в организм человека, легко десорбируются, тем самым могут вызвать тяжелые отравления. Стоит отметить, что в работе использовались образцы цемента без дисперсного фракционирования. Для более детального определения адсорбционной способности цемента и дальнейшего его влияния на организм человека необходимы исследования образцов цемента с размером частиц 10 мкм. Исследования такого рода позволяют более точно определить вредность загрязнений на территории предприятий. В настоящее время исследования в данном направлении продолжаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Азаров В.Н.* Об оценке концентрации мелкодисперсной пыли (PM10 и PM2,5) в воздушной среде. / Азаров В.Н., Тертишников И.В., Калюжина Е.А., Маринин Н.А. // Вестник ВолГАСУ. Сер. Строительство и архитектура. – Вып. 25(44) – 2011. – С. 402-407.

2. *Азаров В.Н.* Нормативы PM10 и PM2,5 как социальные стандарты качества жизни и критерии оценки пылевой обстановки в районах расположения предприятий стройиндустрии. / Азаров В.Н., Тертишников И.В., Маринин Н.А. 2012. Научно-технический и производственный журнал «Жилищное строительство» Вып. 3.

3. Исследование дисперсного состава пыли строительных производств при решении задач охраны труда и экологической безопасности / Карапузова Н.Ю., Чижов Н.И., Тертишников И.В., Мартынова О.А. // Интернет-вестник ВолГАСУ. Политематическая серия. – Волгоград, 2012. – Вып.1 (20). URL: <http://vestnik.vgasu.ru>.

РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Фомичев В.Т., Савченко А.В., Губаревич Г.П.

*Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,
400074, г.Волгоград, ул. Академическая, д.1, e-mail: info@vgasu.ru*

Основное направление защиты природы – предотвращение загрязнений непосредственно в технологическом цикле взамен улавливания их на очистных сооружениях.

Предотвращение загрязнений всегда экономически выгодно. Это связано с уменьшением расходов не только на сырье и энергию при производстве продукции, но, главным образом, на переработку отходов.

Современная технико-технологическая база не позволяет осуществить на промышленных предприятиях глубокую очистку воздуха и воды ввиду исключительной дороговизны этих мероприятий. Разработка новых технологических процессов, на основе которых может быть создано безотходное производство, обеспечит не только высокие технико-экономические показатели, но и комплексное использование природных ресурсов.

Большой объем и значительное разнообразие областей применения хромирования обусловлены ценными качествами хромовых покрытий: чрезвычайно высокие твердость, износ- и коррозионная стойкость, красивый внешний вид, возможность получения толстых слоев хрома, прочно сцепленных с основным металлом.

Установлено, что, несмотря на большое число работ в указанной области электрохимии, до настоящего времени нет основополагающей теории, объясняющей все особенности процесса электрохимического осаждения хрома, а процессы получения и свойства сплавов на его основе вообще изучены слабо и большинство исследований в этой области ограничилось установлением принципиальной возможности получения таких сплавов путем введения в обычный электролит хромирования анионов соответствующих металлов.

Несмотря на постоянно расширяющуюся область применения электролитических хромовых покрытий, электроосаждение хрома, протекающее по существующим технологиям, весьма несовершенно: чрезвычайно опасно для окружающей среды, энерго-, трудоемко.

В недалеком будущем гальваническое хромирование может зайти в "тупик", если основная задача: повышение качества поверхности металла – не будет решаться комплексно в тесной взаимосвязи развития трех направлений:

- повышение экологической безопасности производства, охрана окружающей среды;

- разработка ресурсосберегающих процессов, позволяющих повысить эффективность электрохимического хромирования за счет снижения энергетических и сырьевых затрат не только при использовании новых методов, а также существующих – за счет оптимизации процесса;

- исследование механизма процесса хромирования с целью получения покрытий с заранее заданными (улучшенными) функциональными свойствами.

Применение электролитов на основе соединений трехвалентного хрома, в какой-то мере, снимает ряд экологических проблем, но при этом усложняется технологический процесс, без возможности получения защитных покрытий повышенной толщины.

Необходимо создать технологическую цепочку взаимосвязанных операций: эффективного, экологически безопасного хромирования и очистки хромосодержащих стоков. Сегодня разделение этих операций привело к тому, что очистные сооружения, работа которых основана на восстановлении соединений хрома (VI) до хрома (III) в виде нерастворимого гидроксидного шлама, стало более сложным, дорогостоящим производством, чем основное.

Широкое использование гальванического хромирования и порождаемые им экологические проблемы выдвигают актуальную народно-хозяйственную задачу: создание электролитов нового поколения, обеспечивающих при минимальном вредном воздействии на окружающую среду высокую эффективность процесса.

Авторами сформулирован метод выбора органических веществ в качестве добавок, способных инициировать процесс, с использованием кинетических, масс-спектрографических, хроматографических методов анализа.

Показано:

- органические вещества определенной структуры изменяют состав катодной пленки;

- эффективная энергия активации реакции восстановления ионов хрома (VI) ниже, чем в стандартном электролите;

- впервые, на основе систематического изучения зависимостей критериев экологичности, экологических, ресурсосберегающих показателей, технологических характеристик процесса, свойств покрытий от химического строения органической добавки, выявлены структуры органических соединений, способные обеспечить, находясь в электролите хромирования, ресурсосбережение и экологическую безопасность производства;

- впервые, определены вещества – органические добавки, которые выполняют двойную функцию: технологическую, а также биологическую – они являются биокатализаторами; вещества класса терпенов, сесквитерпенов;

- впервые, установлена закономерность между экологическими, ресурсосберегающими показателями процесса, свойствами покрытий и физико-химическими свойствами электролитов (плотность, вязкость, поверхностное натяжение, удельная электропроводность); в результате определены оптимальные параметры, позволяющие получать практически значимые производные;

- впервые, посредством систематического изучения свойств хромовых покрытий, полученных из электролитов с органическими добавками, выявлена закономерность, позволившая создать электролиты для осаждения сплавов Cr-Zn, Cr-Mg, Cr-Al, Cr-Mo; изучено влияние различных факторов на процесс совместного восстановления ионов Zn (II), Mg, Al, Mo и Cr(VI) в присутствии органических добавок; изучено влияние состава, режимов электролиза на состав сплава, выход по току, физико-механические и коррозионные свойства получаемых сплавов;

- предложена модель прогнозирования технологических показателей процесса электроосаждения сплавов (выход по току) и свойств получаемых покрытий; проведена оптимизация составов электролитов и режимов электролиза для осаждения Cr-Zn, Cr-Mg, Cr-Al, Cr-Mo в результате которой выявлена возможность управления выходом сплавов по току, микротвердостью, износо-, коррозионной стойкостью и другими оцениваемыми параметрами показателей ресурсосбережения и экологической безопасности.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХИТОЗАНА ВО ФЛОКУЛИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ

Фотина К.М., Руденко М.С., Дрябина С.С.*,
Навроцкий А.В., Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет
Россия, 400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28
e-mail: *s_dryabina@vstu.ru*

Ключевые слова: катионный полиэлектролит, хитозан, флокуляция, синергетический эффект.

Процессы водоочистки и водоподготовки являются важными стадиями технологических процессов, поэтому изучение реagenтного регулирования устойчивости дисперсных систем является актуальной научной и прикладной задачей. Известно эффективное использование многокомпонентных флокулирующих систем на основе двух катионных синтетических полиэлектролитов [1,2]. Перспективным направлением представляется использование природного полимера в качестве одного из компонентов флокуляционной композиции. Особый интерес представляет изучение флокулирующей композиции с добавлением хитозана обладающего уникальным комплексом свойств [3,4]. Особое место хитозан занимает в процессах разделения дисперсий, изготовлении пленок и различных фильтрационных мембран, в медицине.

В настоящей работе использовали образцы катионных полиэлектролитов на основе поли-триметилметакрилоиламмоний метилсульфата К1 (молекулярная масса ММ 1.24млн., дзета-потенциал ζ +55мВ), поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата К2 (ММ 2млн., ζ +35мВ) и хитозана (ММ 74тыс., ζ +75мВ, степень деацетилирования 72%). В качестве модельной системы использовали водную суспензию каолина 0,8 масс. %.

В работе были определены скорость седиментации флокул турбидиметрическим методом, гранулометрические параметры методом оптической микроскопии и электрокинетические характеристики методом микроэлектрофореза. Полученные результаты свидетельствуют о синергизме флокулирующего действия композиции с хитозаном, по сравнению с индивидуальными полиэлектролитами. Так, скорость осаждения флокул возрастает на 40% как для компо-

зий с хитозаном, так и для композиций двух синтетических катионных полиэлектролитов (по сравнению с аддитивной зависимостью). При этом степень агрегации для композиций на основе двух синтетических катионных полиэлектролитов увеличивается всего на 12%, а для композиций с хитозаном на 37%, и повышение скорости осаждения флокул обусловлено более плотной упаковкой частиц (для композиций К1-К2 плотность флокул увеличивается на 54%, для композиций К1-хитозан более чем в 2 раза).

Исследование дзета-потенциала показывают значительное увеличение величины поверхностного заряда частиц каолина при применении композиции с хитозаном, что свидетельствует о полной нейтрализации заряда поверхности частиц.

Наблюдаемый синергетический эффект композиций на основе двух катионных полиэлектролитов может быть обусловлен проявлением различных механизмов адсорбции для компонентов смеси на частицах дисперсной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части (госзадание № 2014/16, проект № 1949).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Gregory. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures / J. Gregory, S. Barany // *Advances in Colloid and Interface Science* 2011. – Vol. 169, Is. 1. – P. 1–12.
2. Закономерности флокуляции водных каолиновых дисперсий бинарными композициями катионных полиэлектролитов / Новаков И.А., Дрябина С.С., Мальшева Ж.Н., Навроцкий А.В., Купцов А.В. // *Коллоидный журнал*. – 2009. – Т. 71, № 1. – С. 94-100.
3. Kim, Se-Kwon. Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives : biological activities and applications / Se-Kwon Kim. – Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. – 662p.
4. F. Renault. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach / F. Renault [et. al.]. – *European Polymer Journal*. – 2009. – Vol. 45, Is. 5. – P. 1337–1348.

ГИБРИДНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА И ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ОЛИЭФИРОПОЛИКАРБАМАТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ 3D МЕТАЛЛОВ

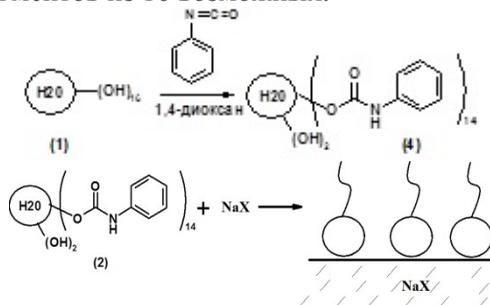
Шигапов М.Я., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р., Улахович Н.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008 г. Казань, ул. Кремлёвская, 18 marsel172@yandex.ru*

Ключевые слова: сорбция, полиэфирполикарбамат, цеолит.

Создание гибридных материалов, сочетающих наличие нерастворимой матрицы и полимерного модификатора, обладающего хелатирующими группами и наличием внутренних полостей перспективно для разработки экстракционно-сорбционных систем нового типа. Использование технологий химической модификации сорбентов с помощью производных гиперразветвленных полиэфирполиолов позволит получить новые эффективные хемомодифицированные сорбенты для извлечения тяжелых металлов и радиоактивных изотопов.

Реакцией полиэфирполиола Boltorn H20 с фенилизоцианатом синтезирован гиперразветвленный полиэфирполикарбамат (ПЭПК) второй генерации, содержащий 14 фрагментов фенилкарбаматных фрагментов из 16 возможных.



Соединение охарактеризовано методами ЯМР, ИК спектроскопии. Установлено, что ПЭПК с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II) реализует большое разнообразие комплексных форм с составом M:L от 1:1 до 14:1. Синтезированный ПЭПК был использован для создания модели нового хемомодифицированного сорбента. За основу взяты наиболее распространенные промышленные цеолиты марки NaX.

Технология базируется на механической иммобилизации полиден-татных макролигандов на поверхностях цеолита. Проведена предварительная модификация поверхности цеолита растворами NaOH и HCl, включающая одно- и двухстадийную последовательную обработку реагентами.

Модификация сорбента			Параметры сорбции (42 часа при станд. условиях)			
Сорбент	ПЭПК	Модификатор по- верхности	R, %	D	K _D	S _K
Z	-	-	64,34	0,6936	2,2636	0,3064
NZ	+	-	70,71	0,7564	3,1050	0,2436
NZ	+	HCl	65,29	0,7021	2,3373	0,2883
OHZ	+	NaOH	68,03	0,7378	2,852	0,2508
HOHZ	+	NaOH, HCl	66,45	0,7203	2,713	0,2726
OHNZ	+	HCl, NaOH	65,81	0,7075	2,4021	0,2806

Содержание модифицирующего реагента в образце NZ составило $0,10 \pm 0,01$. Установлено, что доля проэкстрагированного вещества модифицированным сорбентом по отношению к катионам Cu(II) составила 70,71% при механической иммобилизации.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ГЕЛЬ-КОМПОЗИТОВ

Шпигун Л.К., Камилова П.М., Андриюхина Е.Ю., Исаева Н.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН;
Москва 119991, Ленинский проспект, 31; e-mail: shigun@igic.ras.ru*

Ключевые слова: вольтамперометрические сенсоры, углеродные нанотрубки, фуллерен, графен, ионная жидкость, гель-композиты, лекарственные средства.

Одна из наиболее важных проблем фармацевтической промышленности – контроль производства и обеспечение высокого качества лекарственных средств. Эта проблема связана с необходимостью повысить избирательность, воспроизводимость и экспрессность выполнения количественного определения активных субстанций. Как показал обзор литературы, современным требованиям экспресс-анализа лекарственных форм полностью удовлетворяют электрохимические методы на основе химически модифицированных электродов. По мнению большинства ученых, особенно перспективно использование электрохимических сенсоров на основе композитных материалов, содержащих наноразмерные частицы разных веществ, главным образом различные структуры углерода (нанотрубки, фуллерены, нановолокна, графен) и нанокристаллы благородных металлов (золота, платины и др.). В обоих случаях следует ожидать высокой чувствительности и избирательности переноса по целевым компонентам при общем высоком уровне проницаемости.

Наши исследования были направлены на создание вольтамперометрических сенсоров с использованием нано-структурированных углерод-полимерных материалов, нанесенных на поверхность твердых электродов (из стеклоглерода или углеситалла). Основная технологическая проблема состояла в формировании стабильного электродного покрытия, обеспечивающего воспроизводимый электрохимический отклик.

В результате проведенных исследований были разработаны способы получения покрытий на основе импрегнирования гелей

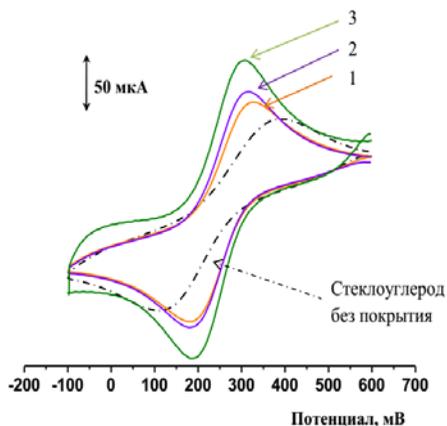


Рис. Циклические вольтамперограммы редокс-системы $Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ на гель-композитных электродах, содержащих фуллерен C_{60} (1), одностенные УНТ (2), многостенные УНТ (3)

одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), фуллерена C_{60} и/или оксида графена в ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфате) в ионообменную полимерную матрицу (нафиона или хитозана). Предварительное формирование геля проводили под действием ультразвука.

Результаты вольтамперометрического изучения изготовленных сенсоров в квазиобратимой редокс-системе $[Fe(CN)_6]^{3-/2-}$ показали, что полученные гель-композиты

обеспечивают заметный электрокаталитический эффект, проявляющийся в ускорении переноса электронов и возрастании катодно-анодных пиков по сравнению с немодифицированным электродом (рисунок).

Установлена способность полученных гель-композитных электродов к накоплению и электрокатализу процессов окисления лекарственного ряда катехоламинов, пуриновых оснований (гуанина и аденина), являющихся наиболее чувствительными мишенями при эндогенной интоксикации ДНК, а также синтетических производных пурина противовирусного или противоопухолевого действия.

Секция 9

*Всероссийский симпозиум
по химии и технологии
экстракции и сорбции*

Руководители: академик *В.И. Сергиенко*,
академик *А.И. Холькин*;
Ученый секретарь – д.х.н. *В.В. Белова*

КАЧЕСТВЕННАЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЯ ВИДА *HIPPORHAE RHAMNOIDES L*

Айтүарова А.Ш., Жусупова Г.Е.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, проспект аль-Фараби 71
e-mail: aytuarova.a@mail.ru

Ключевые слова: Hipporrhoe rhamnoides L., биологически активные вещества, количественное содержание.

Растение *Hipporrhoe rhamnoides L.* хорошо известно и применяется с древних времен в народной медицине. В Казахстане его можно заготавливать в промышленных масштабах и производить на его основе доступные для населения лекарственные препараты, которые будут отличаться своим качеством и эффективностью. Облепиха обладает гепатопротекторными, антиоксидантными, иммуномодуляторными, цитопротекторными, антибактериальными, и другими свойствами [1-3].

Кора и листья облепихи крушиновидной включают в себя различные тритерпеноиды, такие как урсоловая кислота, олеановая кислота, β-амирин, 24-метиленциклоартанол и другие терпеноиды.

Кора ветвей очень богата дубильными веществами. Их количество, в зависимости от сорта, условий и места произрастания растения, может достигать 10 %. В ветвях и листьях содержатся катехины: (-)-эпигаллокатехин; (+)-катехин, (+)-галлокатехин. Кора ветвей облепихи богата алкалоидами, такими как гармалин, гарман, гармол, 5-гидрокситриптамин, гармалол и серотонин (гиппофеин). Эллаговая, сиреневая, галловая, п-кумаровая, п-гидроксибензойная, кофейная и другие кислоты являются частью биохимического состава листьев *Hipporrhoe rhamnoides*.

Флаваноиды присутствуют в листьях (до 4%) в виде сирингетина, изорамнетина, кверцетина, мирицетина, рутина, кемпферола и других [4].

В большинстве случаев количественный состав основных классов органических соединений облепихи крушиновидной зависит от различных факторов, таких как место, методы и время ее сбора.

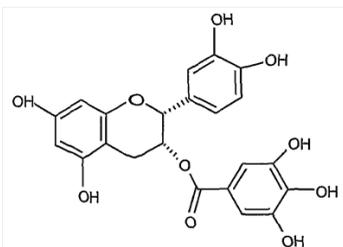


Рисунок. (-)-Эпикатехингаллат

Для оценки количественного содержания БАВ были использованы валидированные методики, изложенные в Государственной Фармакопее Республики Казахстан. Данные о количественной оценке БАВ представлены в таблице.

Таблица. Количественная характеристика основных групп биологически активных веществ в стеблях и листьях растений вида *Hippophae Rhamnoides L.*

Основные группы биологически активных веществ	Ветви	Листья
Каротиноиды	1,5%	1,9%
Флавоноиды	2,81%	13,28%
Кумарины	5,11%	-
Дубильные вещества	8,97%	9,01%
Углеводы	1,45%	2,81%
Алкалоиды	2,82%	-

Присутствующие в составе листьев и стеблей облепихи дубильные вещества и флавоноиды по данным исследователей ряда стран являются самыми эффективными природными антиоксидантами и обладают цитотоксичностью по отношению к различным клеткам опухоли.

Также был осуществлен подбор наиболее оптимальных условий для получения субстанции из ветвей и листьев облепихи крушиновидной. Производство субстанции состоит из нескольких этапов: сушка, измельчение и извлечение биологически активных веществ экстракцией. Перед проведением экстракции стебли были очищены от различных примесей, высушены и измельчены. Наиболее оптимальные условия получения субстанции из листьев и ветвей растения *Hippophae Rhamnoides L.* приведены в таблице.

Таблица. Оптимальные условия получения субстанции из надземной части растения вида *Hippophae Rhamnoides L*

Оптимальные условия	Ветви	Листья
Экстрагент	50 % этанол	50 % этанол
Соотношения сырье : экстрагент	1:6	1:5
Время экстракции	24 часа	6 часов
Кратность экстракций	2	2

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что наиболее оптимальным экстрагентом для получения комплекса БАВ является 50 % этиловый спирт, который является одновременно доступным и безопасным для использования. Для более полного извлечения всех ценных биологически активных веществ, в обоих случаях, используется двукратная экстракция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elga Sne, Seglina D., Galoburda R., Krasnova I. Content of Phenolic compounds in various Sea Buckthorn parts // POTLA. – 2013. – Vol. 67. – P. 11-12.
2. Solcan C., Gogu M., Floristean V., Oprisan B., Solcan G. The Hepatoprotective effect of Sea Buckthorn (*Hippophae Rhamnoides*) berries on induced aflatoxin B1 poisoning in chickens // FRI. – 2011. – № 54 – P. 11-12.
3. Vinay Kant, Madhuri Mehta, Chandresh Varshneya. Antioxidant potential and total phenolic contents of Sea Buckthorn (*Hippophae Rhamnoides*) pomace // Free radicals and antioxidants – 2012. Vol. 2, № 4. – P. 79-80.
4. Буданцев А.Л. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 3. Семейство Fabaceae – Apiaceae // В СПб.: Товар. науч. изд. КМК. – М., 2010. – 601 с.

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ АБСОРБЦИИ КИСЛОРОДА В РЕАКТОРЕ СМЕШЕНИЯ. ОПЫТ ОПИСАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ДИСПЕРСИОННОЙ МОДЕЛИ

**Аснин Л.Д.¹, Аверкина А.С.¹, Казаков Д.А.¹,
Вольхин В.В.¹, Качмарски К.², Крол Г.²**

¹*Пермский Национальный Исследовательский Политехнический Университет,
614990 Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: asnind@pstu.ru*

²*Rzeszow University of Technology,
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Poland, e-mail: ichkk1@prz.edu.pl*

Ключевые слова: абсорбция, массоперенос, дисперсионная модель, нелинейные эффекты.

Для исследования кинетики абсорбции газов часто применяют модели, в которых скорость абсорбции линейно зависит от движущей силы – разности концентраций газа по разные стороны от границы раздела фаз. Общим для этих моделей является допущение об идеальном перемешивании и, соответственно, об отсутствии концентрационных градиентов в объёмах прилегающих фаз. Такой подход неоднократно критиковался в литературе [1, 2], однако не потерял своей популярности, по причине того, что линейный кинетический закон действительно хорошо описывает экспериментальные кривые насыщения. В представленном сообщении на примере процесса аэрации в типовом смесителе показано, что применимость линейной кинетики является кажущейся и может быть опровергнута при более детальном анализе кривых насыщения. Экспериментально доказано, что в безбарботажных условиях допущение об идеальном перемешивании в газовой фазе обосновано, а в жидкой фазе – не обосновано. Для описания скорости растворения газа предложена простая дисперсионная модель, в которой пересечение границы раздела фаз описывается уравнением линейной кинетики, а распределение растворённого газа по объёму жидкости – уравнением второго закона Фика, в котором в качестве коэффициента используется эффективный коэффициент турбулентной диффузии.

Экспериментально изучена абсорбция кислорода в различных водных растворах, отличающихся плотностью, вязкостью, наличием/отсутствием добавок ПАВ. Анализ полученных эксперимен-

тальных данных с использованием предложенной модели позволил оценить вклады границы раздела и объемной фазы (дисперсионный вклад) в общее сопротивление массопереносу. Оказалось, что последний в относительных единицах тем больше, чем сильнее интенсивность перемешивания, и для чистой воды достигает 34% при критической скорости вращения мешалки (такой, при которой воронка достигает плоскости мешалки).

С помощью теории турбулентности проведено сопоставление важности механизмов молекулярной, вихревой диффузии и простой конвекции для процесса абсорбции в условиях перемешивания. Установлено, что ни один из перечисленных механизмов не является доминирующим в исследованном диапазоне чисел Рейнольдса ($2000 < Re < 13000$), что типично для переходной области. Так же показано, что факторы, которые подавляют турбулентность как на поверхности, так и в объеме жидкости (плотность, вязкость), сильнее влияют на скорость абсорбции, чем факторы, такие как добавка ПАВ, которые воздействуют только на поверхностную турбулентность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nocentini M., Fajner D., Pasquali G., Magelli F. Gas-liquid mass transfer and holdup in vessels stirred with multiple Rushton turbines: Water and water-glycerol solutions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1993. Vol. 32. P. 19–26.
2. Linek V., Sinkule J. The influence of gas and liquid axial dispersion on determination of k_{LA} by dynamic method // *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*. 1991. Vol. 69. P. 308–312.

ЭКСТРАКЦИЯ МАРГАНЦА (IV) ИЗ РАСТВОРОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НИТРАТОМ ЦИРКОНИЯ, КИСЛЫМИ ЭФИРАМИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Астафуров В.И.

*ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности
и гигиены ФМБА России,
123182 Москва, ул. Щукинская, 40; e-mail: vastafurov@mail.ru*

Ключевые слова: четырехвалентный марганец, растворы марганца(IV), стабилизация растворов, нитрат циркония, экстракция, кислые эфиры фосфорной кислоты.

Нейтральные и слабокислые растворы четырехвалентного марганца, как правило, неустойчивы. При проведении в водных растворах окислительно-восстановительных реакций, продуктом которых является Mn(IV), например, реакции Гияра, образуется практически нерастворимый диоксид марганца, выпадающий в осадок. Однако при проведении реакции Гияра в растворе нитрата циркония Mn(IV) при определенных условиях не выпадает в осадок, удерживаясь в составе жидкой фазы [1]. Седиментационная устойчивость растворов Mn(IV), стабилизированных цирконием, возрастает с увеличением отношения Zr(IV) : Mn(IV) и понижением кислотности (исключая значения pH, при которых образуется осадок гидроксида циркония). Механизм стабилизации обусловлен специфической пространственной структурой полиядерных гидроксокомплексов циркония, образующихся при низкой кислотности. Образующаяся в растворе система Zr(IV) – Mn(IV), по нашему мнению, является физико-химической системой типа «молекула в клетке», где «молекулами» являются ассоциаты диоксида марганца, а «клетками» – ячейки трехмерной полимерной структуры полиядерных гидроксокомплексов циркония [2].

Показано [3], что Mn(IV) можно экстрагировать из растворов, стабилизированных цирконием, кислыми эфирами фосфорной кислоты (RO)₂PO(OH), где R – алкильный радикал. При использовании чистых препаратов ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и определенных условиях процесса полученные органические растворы Mn(IV) сохраняют устойчивость в течение нескольких суток, что позволяет предполагать возможность их использования в тит-

риметрическом анализе для определения восстановителей в неводных средах. Результаты исследований экстракции Mn(IV) из растворов, стабилизированных цирконием, обобщены в работе [4]. Наиболее полные данные были получены с использованием в качестве экстрагентов Д2ЭГФК и дибутилфосфорной кислоты (ДБФ). В качестве разбавителя экстрагентов использовали CCl₄ квалификации «чда» и РЭД-3 (разбавитель экстракционный деароматизированный, содержащий в качестве основного вещества смесь углеводов C_nH_{2n+2} с числом атомов углерода *n* от 9 до 14).

Экстракция Mn(IV) Д2ЭГФК.

Пример проведения процесса. В делительную воронку помещают 10 мл раствора с концентрацией Mn(IV) – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, Zr(IV) – $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, HNO₃ – 0,025 моль/л, 2 мл 10 %-ного раствора Д2ЭГФК в CCl₄ и перемешивают. В течение 1-2 мин водная фаза обесцвечивается, а органическая фаза окрашивается в красно-коричневый цвет, характерный для растворов четырехвалентного марганца. Спектр поглощения экстракта в видимой области идентичен спектру исходного азотнокислого раствора Mn(IV) и не содержит полос поглощения, характерных для Mn(III) и Mn(VII). Коэффициент распределения Mn(IV) равен $\sim 4 \cdot 10^2$. Полученный органический раствор Mn(IV) устойчив в течение времени наблюдения (~ 3 сут).

При экстракции Mn(IV) 10 %-ным раствором Д2ЭГФК в РЭД-3 из растворов с концентрацией Mn(IV) – $(0,3-1,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л, Zr(IV) – $(0,9-3,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л, HNO₃ – (0,1-0,2) моль/л при соотношении объемов органической и водной фаз (2-5):10, коэффициент распределения Mn(IV) равен $(1-4) \cdot 10^2$. Коэффициент распределения Zr(IV) в этих же условиях равен $\sim 3 \cdot 10^3$. Полученные экстракты устойчивы в течение времени наблюдения (~ 3 сут). С увеличением концентрации HNO₃ в водной фазе от 0,005 до 1 моль/л степень извлечения Mn(IV) и устойчивость получаемого органического раствора снижаются.

Экстракция Mn(IV) ДБФ.

В отличие от Д2ЭГФК, ДБФ экстрагирует Mn(IV) из растворов в широком диапазоне кислотности. В полученных экстрактах не наблюдается образования твердой фазы диоксида марганца. Однако с увеличением кислотности возрастает скорость протекания

окислительно-восстановительных реакций в органической фазе, что приводит к быстрому снижению концентрации $Mn(IV)$. Одной из таких реакций является, по-видимому, диспропорционирование четырехвалентного марганца. По нашему мнению, исследование растворов $Mn(IV)$ в ДБФ открывает уникальные возможности для изучения окислительно-восстановительных свойств четырехвалентного марганца.

При экстракции $Mn(IV)$ неразбавленной ДБФ и 10 %-ным раствором ДБФ в CCl_4 из растворов с концентрацией $Mn(IV) - 5,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $Zr(IV) - 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $HNO_3 - (0,2-3,6)$ моль/л, при соотношении объёмов органической и водной фаз (0,5-1):10, коэффициент распределения $Mn(IV)$ равен соответственно $(6-10) \cdot 10^2$ и $(3-7) \cdot 10^2$.

Экспериментальные данные свидетельствуют о различии механизмов экстракции $Mn(IV)$ ДБФ и Д2ЭГФК. В этой связи можно ожидать, что более детальное исследование закономерностей совместной экстракции $Zr(IV)$ и $Mn(IV)$ кислыми эфирами фосфорной кислоты различного строения позволит уточнить механизм экстракции ионов металлов «жидкими катионообменниками».

ЛИТЕРАТУРА

1. Астафуров В.И., Вашман А.А., Коляда Н.С. Способ получения азотнокислого раствора четырехвалентного марганца // Авт. свид. на изобретение № 1117285 (СССР). – Заявл. 18.02.1983. Зарегистр. в гос. реестре 08.06.1984. Класс С 01 G 45/08.
2. Астафуров В.И. Стабилизация азотнокислых растворов марганца(IV) нитратом циркония // ФЭН-НАУКА. 2012. № 12 (15). С. 5-7.
3. Астафуров В.И., Вашман А.А., Коляда Н.С. Способ получения органического раствора четырехвалентного марганца // Авт. свид. на изобретение № 1533236 (СССР). – Заявл. 18.01.1988. Зарегистр. в гос. реестре 01.09.1989. Класс С 01 G 45/00.
4. Астафуров В.И. Получение органических растворов марганца(IV) методом жидкостной экстракции // ФЭН-НАУКА. 2013. № 1 (16). С. 5-8.

СОРБЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ С РАЗЛИЧНОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**Батуева Т.Д., Кондрашова Н.Б.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Ак. Королева, 3, Пермь, Россия, 614013. Тел. (342)237-82-46,
e-mail: tdbatueva@mail.ru*

Ключевые слова: мезопористые кремнеземы, цветные металлы.

Мезоструктурированные мезопористые кремнеземы представляют собой новый класс материалов, которые, с одной стороны, сочетают в себе особенности организации жидких кристаллов, а с другой, сходны с текстурой твердых пористых материалов. Благодаря их уникальным свойствам ведется обширное изучение данных материалов – синтезируются новые, отличающиеся строением и химическим составом. Особенности мезоструктурированных мезопористых материалов уже сегодня позволили их применять в процессах селективной сорбции, катализа и экстракции [1, 2].

В работе была исследована сорбционная способность диоксида кремния с организованной структурой мезопор – МСМ-41 с удельной поверхностью $S_{BET} = 524 \text{ м}^2/\text{г}$ (обр.1) и $936 \text{ м}^2/\text{г}$ (обр.2); МСМ-48 – $S_{BET} = 1415 \text{ м}^2/\text{г}$ (обр.3); а также мезопористых кремнезёмов со структурой МСМ-48, функционализированных амино- и цианогруппами с удельной поверхностью $1311 \text{ м}^2/\text{г}$ (обр.4) и $1125 \text{ м}^2/\text{г}$ (обр. 5) соответственно (рис.1).

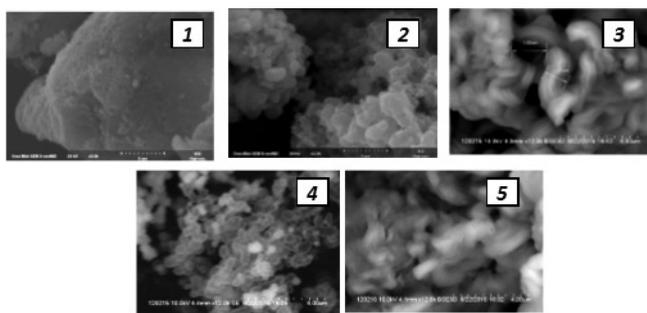


Рис. 1. СЭМ фотографии образцов мезопористых кремнезёмов

Полученные сорбенты в дальнейшем планируется использовать в процессах очистки сточных вод, в связи с чем была исследована их адсорбционная способность по отношению к ионам никеля(II), кобальта(II), меди(II).

Для выбора оптимальных условий извлечения изучали зависимость величины адсорбции от pH.

Полученные данные позволяют говорить о возможности извлечения всех трех цветных металлов сорбентами с высокой эффективностью из растворов. Образцы *1*, *2* и *3* извлекают ионы никеля(II), кобальта(II), меди(II) из растворов при переходе от слабощелочных к сильнощелочным растворам. Однако, ионы Co(II) также адсорбируются и в слабокислых (порядка pH=5) растворах всеми тремя образцами, а образец *3* в небольших количествах адсорбирует ионы кобальта(II) и в растворах с pH = 2. Таким образом, возможно разделение металлов из растворов, содержащих ионы никеля(II)-кобальта(II) при совместном присутствии. В таблице 1 приведены значения pH максимальной сорбции металлов исследуемыми образцами.

Таблица 1. Области pH максимальной сорбции металлов исследуемыми образцами.

Ион	Сорбент	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3
Ni(II)		10.5	10.5	10.5
Co(II)		4.2 (M NH ₄ OH)	3.9 (M NH ₄ OH)	7.2 (M NH ₄ OH)
Cu(II)		9.2	9.0	9.2

Однако при пересчёте на величину удельной поверхности вид зависимости меняется: максимальное извлечение металлов мы наблюдаем на сорбентах с наименьшими значениями удельной поверхности.

Наиболее вероятно это объясняется стерическим фактором и меньшими размерами пор в образцах кремнезёмов с высокой удельной поверхностью.

Полученные данные о различной сорбции металлов никеля(II), кобальта(II), меди(II) сорбции сорбентами *3*, *4* и *5* позволяют говорить о возможности как разделения, так и совместного извлечения из растворов этих металлов.

Результаты изучения совместной адсорбции пар металлов никеля(II)-кобальта(II) и никеля(II)-меди(II) представлены на рис. и в таблице 2.

Таблица 2. Данные результатов совместной адсорбции пар металлов никеля(II)-кобальта(II) и никеля(II)-меди(II)

		Степень извлечения E ^M							
сорбент		Обр. 3				Обр. 4	Обр. 5		
среда		pH 7,4	1 М NH ₄ O H	3,5 М NH ₄ O H	4,5 М NH ₄ O H	6,6 М NH ₄ O H	2,9 М NH ₄ O H	pH 8,5	2,9 М NH ₄ O H
Пара ионов	Ni	-	1,940	0,210	0,099		1,129	0,284	0,183
	Cu	-	2,243	0,076	0,258		0,989	0,284	-
	Co	0,2 39	-	2,023	1,885	1,232	1,109	-	0,148

Из полученных результатов следует, что пара ионов Ni-Co может быть разделена на всех изученных сорбентах в интервале pH 7 – 6M NH₄OH. Пара Ni-Cu извлекается совместно в равной степени сорбентами *обр.3* при pH 8,5 и *обр.4* в 3M NH₄OH. Наиболее эффективно ионы при совместном присутствии извлекаются сорбентом *обр.3* в 1M NH₄OH.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грантов №№ 16-03-00021-а, 14-03-00581_а) и программы УрО РАН № 15-9-3-26.

ЛИТЕРАТУРА

- Oi H., Peng Y., Gao Q., Zhang Cn. Application of nanomaterials in electrogenerated chemiluminescens biosensors // Sensors. 2009. V. 9. P. 674-695.
- Sarach Angelos, Niveen M. Khashab, Ying-Wei Yang, Ali Trabolsi, Hussam A. Khtib, J. Fraser Stoddart, and Jeffrey I. Zink. //J. AM. CHEM. SOC. 2009. V. 131. P. 12912-12914.

ЭКСТРАКЦИЯ СКАНДИЯ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ОКСИДА СКАНДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ММС ТИТАНО-ЖЕЛЕЗО-МАГNETИТОВ

Бояринцев А.В., Хейн Пьей, Степанов С.И., Гиганов В.Г., Гозиян А.В.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская пл.,9, e-mail: chao_step@mail.ru*

Ключевые слова: Скандий, отходы мокрой магнитной сепарации, комплексная переработка, экстракция, оксид скандия.

Отходы мокрой магнитной сепарации (ММС) железо-титано-магнетитов содержат до 120 г/т скандия и представляют собой техногенное сырье для получения оксида скандия. Для его извлечения из отходов ММС используют сернокислотное выщелачивание, в результате которого образуются растворы, содержащие до 10 мг/л Sc и 1-3 моль/л H_2SO_4 . Как показали проведенные исследования, эффективное извлечение скандия из таких растворов может быть проведено экстракционным методом с использованием в качестве экстрагента бинарной смеси ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и сульфата метилтриалкиламмония (МТАА). Высокая селективность Д2ЭГФК по отношению к скандию позволяет извлекать последний из сернокислых растворов до остаточной концентрации менее 0,01 мг/л, что соответствует более чем 99,9 % извлечения. Однако образование столь прочной соли Sc с Д2ЭГФК приводит к сложностям при реэкстракции скандия из органической фазы.

Для устранения проблем на стадии реэкстракции используют добавки сульфата МТАА к Д2ЭГФК, образующие бинарный экстрагент, для которого процесс реэкстракции в щелочно-карбонатные растворы облегчается образованием прочной соли между органическими катионом четвертичной соли и анионом фосфорсодержащей кислоты. Кроме того, стадия реэкстракции скандия в такой системе смесями карбоната и гидроксида натрия приводит к образованию твердых продуктов, которые легко отделяются от жидких фаз. Экстракция скандия из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС позволяет сконцентрировать извлекаемый компонент в так называемом черновом скандиевом концентрате (ЧСК), содержащем до 8 % скандия. Дальнейшая его очистка от сопутствующих примесей также проводится с использо-

ванием экстракционных процессов, но с переходом от серноокислых сред к азотноокислым.

Для этого полученный на первом этапе экстракционной технологии ЧСК растворяют в азотной кислоте с образованием достаточно концентрированных по скандию нитратных растворов и проводят экстракционное извлечение в органические растворы нейтральных фосфорорганических экстрагентов, в частности в растворы триоктилфосфиноксида (ТОФО). Экстракционную очистку проводят при насыщении органической фазы ТОФО в процессе противоточной многоступенчатой экстракции с промывкой и рефлаксом азотноокислых растворов очищенного от примесей нитрата скандия. Насыщенную скандием органическую фазу, промытую от сопутствующих примесей, направляют на стадию реэкстракции, которую можно проводить как в жидкофазном, так и в твердофазном вариантах. В целом это позволяет получать на выходе из каскада конечные продукты требуемой степени чистоты. Изменяя условия проведения противоточной экстракции, число ступеней экстракционной и промывной частей каскада, а также подачу оборотного очищенного от примесей нитратного раствора скандия при организации рефлакс процесса удается достигать высокой степени очистки оксида скандия от примесей.

В настоящем сообщении подробно рассмотрены основные закономерности экстракционного поведения скандия в серноокислых и азотноокислых растворах, химия экстракции в рассматриваемых системах, влияние различных факторов на коэффициенты распределения скандия и коэффициенты очистки от примесей. Обсуждаются схемы организации процесса противоточной экстракции, позволяющие получить конечный продукт – оксид скандия, с чистотой от 99,9 до 99,99 %.

Два этапа экстракционной переработки скандийсодержащих растворов – концентрирование из серноокислых растворов и аффинаж из азотноокислых растворов различаются не только экстракционными системами, но и масштабом проводимых процессов: переработка значительных объемов растворов на первом этапе и небольших объемов – на втором, что обуславливает свои особенности каждого этапа.

ГРАНУЛЫ АДсорбЕНТА В ТЕКСТИЛЬНОЙ ОБОЛОЧКЕ

Голованчиков А.Б., Кузнецов А.В., Саблина А.М.

*Волгоградский государственный технический университет
Россия, 400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28; e-mail: Al77@mail333.com*

Ключевые слова: адсорбент, текстильная оболочка, псевдоожиженный слой.

Невысокая интенсивность массообменных и химических процессов адсорбции из-за малой механической прочности гранул, приводящей к их измельчению и истиранию, особенно в аппаратах непрерывного действия с движущимся или псевдоожиженным слоем, снижает производительность массообменных и химических процессов во времени и увеличивает расход сорбента.

Увеличение производительности в аппаратах с псевдоожиженным слоем адсорбента достигается за счет повышения скорости жидкости или газа в псевдоожиженном слое.

Одним из основных недостатков, является малая плотность гранул адсорбента, не позволяющая в аппаратах и реакторах непрерывного действия с псевдоожиженным слоем адсорбента или катализатора создавать высокую скорость жидкости или газа из-за уноса гранул из псевдоожиженного слоя.

Предлагается гранулы адсорбента, снабжать оболочкой из текстильного материала с ворсом так, что элементы ворса обращены наружу и их длина равна 0,4-1 мм, внутри каждой оболочки дополнительно размещать сферическую частицу, плотность материала которой в 3-12 раз больше плотности материала гранул.

Размещение дополнительно внутри каждой оболочки сферической частицы предупреждает разрыв оболочки острыми гранями частиц другой формы (цилиндрических, пирамидальных, игольчатых, дисковых и др.), что увеличивает срок службы гранул, снабженных оболочкой, в псевдоожиженном слое.

Применение для сферических частиц материалов, имеющих плотность большую, чем плотность материала гранул, позволяет утяжелить каждую гранулу, находящуюся в оболочке, а значит увеличить скорость псевдоожижения без уноса из псевдоожиженного слоя оболочки, содержащей гранулу и сферическую частицу, что повышает производительность в аппаратах с псевдоожиженным слоем.

В качестве материала сферических частиц выбираются инертные материалы, не растворяющиеся и не загрязняющие основной поток очищаемой среды. Это могут быть стальные шарики из шарикоподшипников, железная, медная или свинцовая дробь.

Таким образом, выбирая плотность материала и размер сферической частицы для размещения ее в оболочке из текстильного материала с ворсом можно утяжелить оболочку с гранулой и сферической частицей так, что скорость псевдоожижения и производительность будут наибольшими.

На рисунке 1 показан общий вид гранулы 1 с оболочкой 2, выполненной из текстильного материала, в том числе из сорбционного или ионообменного материала на наружной поверхности которого имеются элементы ворса 3. Внутри оболочки 2 размещена сферическая частица 4, плотность материала которой в 3-12 раз больше плотности материала гранулы 1.

При больших скоростях псевдоожижения скорость массопередачи значительно возрастает по сравнению с псевдоожижением с гранулами 1 без сферических частиц 4. Оболочка 2 с элементами ворса 3 на наружной поверхности даже при высоких скоростях псевдоожижения защищают поверхность гранул 1 адсорбента от измельчения и истирания, так как препятствует непосредственному столкновению гранул в псевдоожиженном слое. Кроме того, колебания элементов ворса 3 при больших скоростях псевдоожижения способствуют увеличению массообменных процессов в гранулах 1 адсорбента.

Таким образом, гранулы адсорбента с оболочкой и с размещенными внутри нее сферическими частицами, материал которых имеет плотность в 3-12 раз больше плотности материала гранул, позволяют увеличить скорость псевдоожижения в псевдоожиженном слое адсорбента и вести процесс в непрерывном режиме без измельчения и истирания гранул адсорбента, загрязнения его микропор, с увеличением скорости массопередачи и степенью насыщения гранул молекулами извлекаемых веществ.

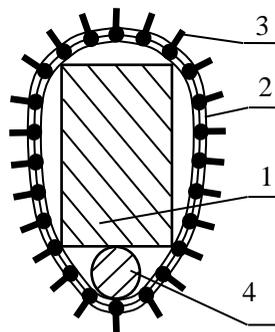


Рис. 1. Адсорбент в текстильной оболочке

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тимонин А.С.* Инженерно-экологический справочник. Т. 1 – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003, с. 718
2. П. м. 149631 РФ, МПК В01J20/00. Адсорбент для очистки газов и жидкостей от вредных примесей / А.Б. Голованчиков, А.В. Кузнецов, Н.А. Дулькина, В.В. Антонов, А.В. Маринин, Б.А. Дулькин; ВолгГТУ. – 2015.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ СВИНЦА(II) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ КОБАЛЬТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Дьякова Л.В., Касиков А.Г.

*ИХТРЭМС КНЦ РАН им. И.В. Тананаева,
184209, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, 26а
e-mail: dyakova@chemy.kolasc.net.ru*

Ключевые слова: экстракция, свинец, хлоридный раствор, триметилпентилдитиофосфиновая кислота, триоктиламин.

При переработке кобальтовых концентратов в АО «Кольская ГМК» после экстракционного извлечения меди и кобальта свинец остается в никелевых рафинатах.

В соответствии с новой гидрохлоридной технологией переработки кобальтовых концентратов, которая начала функционировать в Кольской ГМК с конца 2015 года, для извлечения свинца из никелевых рафинатов предусмотрена операция его гидролитического осаждения в виде гидроксида Pb(IV). Однако данная операция требует предварительного разбавления никелевых растворов и ведет к дополнительным потерям никеля.

Перспективными методами для извлечения примеси свинца из хлоридных растворов являются методы экстракции и сорбции, обладающие рядом преимуществ по сравнению с процессами гидролитического осаждения. Однако опробование ряда сорбентов для извлечения свинца из концентрированных хлоридных растворов оказалось неэффективным.

Цель данного исследования – изучение возможности извлечения свинца из концентрированных хлоридных растворов с использованием жидкостной экстракции.

Экстракционное извлечение свинца (II) проводили кислородсодержащим экстрагентом – бис(2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислотой (торговое название Суапех 301) различной концентрации в разбавителе – Escaid 100, а также смесями триоктиламина (ТОА) с Суапех 301, октанолом или октанолом.

При экстракции свинца из модельных растворов на фоне хлорида никеля ($90 \div 180 \text{ Ni г} \cdot \text{л}^{-1}$) экстрагентом Суапех 301 (его концентрация в разбавителе варьировалась от 5 до 15%) и смесями Суапех

301 с триоктиламином остаточная концентрация Pb составила $<0.1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. При использовании для экстракции смеси триоктиламином с добавками октанона или октанола свинец за одну ступень удавалось извлечь до остаточной концентрации 0.025 и $0.079 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ соответственно.

Несмотря на то, что при экстракции Суанех 301 было достигнуто глубокое извлечение свинца, использование этого экстрагента ограничено, т.к. реэкстракция металлов в системах с индивидуальным экстрагентом Суанех 301 практически невозможна. Введение же в раствор Суанех 301 триоктиламином обеспечивает глубокую реэкстракцию металлов минеральными кислотами.

Установлено, что оптимальным является молярное соотношение Суанех 301 : ТОА $1:1\div 1:1,5$. При меньшем соотношении Суанех 301 : триалкиламин ($<1:1,5$) ухудшается экстракция металла, при большем ($>1:1$) – затруднена реэкстракция из-за появления свободной, не связанной в аддукт ди(2,4,4)триметилпентилдитиофосфиновой кислоты.

Для извлечения свинца из технологического раствора комбинации «Североникель», состава, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$: Ni – 168; Fe – 7.9, Co – 3.4, Mn – 0.28, Pb – 0.59 использовали экстракционные смеси триоктиламином с модификаторами (октанолом, октиловым спиртом) и Суанех 301 различного процентного содержания.

Таблица. Влияние состава экстракционной смеси на извлечение металлов из технологического раствора, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$: Ni-168; Fe-7.9, Co -3.4, Mn-0.28, Pb-0.59, O:B=1:1

Экстрагент	Извлечение, E%				D _{Pb}
	Co	Fe	Mn	Pb	
15% Суанех 301	50.0	25.5	3.6	95.0	38.3
15% ТОА +15% Суанех 301	57.6	26.6	3.5	99.2	117
5% ТОА+15% Суанех 301	38.4	35.6	3.5	98.3	58.0
15% ТОА+5% Суанех 301	56.1	34.1	3.5	98.0	47.1
30% ТОА+20% октанол	94.3	60.9	25.0	61.5	1.6
30% ТОА+20% октанон	99.7	68.3	70.7	78.7	3.7

Из таблицы видно, что смеси триалкиламина с октиловым спиртом и даже октанолом, способствующим экстракции, например, трудноизвлекаемого из хлоридных растворов марганца, не обеспечивают высокую степень извлечения свинца.

Достаточно полное извлечение свинца удалось достигнуть при использовании смеси 15% ТОА +15% Суанех301. Причем, в отличие от использования индивидуального Суанех 301, обработка экстрактов 6-молярной соляной кислотой позволила провести глубокую реэкстракцию свинца.

Кинетика экстракции свинца данной смесью быстрая – для установления равновесия достаточно 1 минуты, в то время как для экстракции кобальта и железа необходимо 5-10 минут. Различия в условиях экстрагирования указанных металлов и свинца из водных растворов их солей позволяет разделить данные металлы при их совместном присутствии.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в случае использования смеси 15% Суанех 301+15% ТОА достигается высокий коэффициент распределения свинца и возможность регенерации экстрагента, что позволяет проводить очистку хлоридных никелевых растворов от свинца.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ПЕРРЕНАТ-ИОНОВ ХИТОЗАНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

Евдокимова О.В.¹, Шуняев К.Ю.^{1,2}, Пестов А.В.^{3,2}

¹ ИМЕТ УрО РАН, 620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амурдсена 101

² ФГАОУ ВПО УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 19;

³ ИОС УрО РАН, 620990, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22;
e-mail: evdokimova.olgav@gmail.ru

Ключевые слова: рений, сорбция, кинетика сорбции, производные хитозана.

Интерес к полимерным органическим сорбентам значительно возрос благодаря успешному развитию синтезу и их применению для извлечения широкого круга элементов и соединений [1]. Среди них большую популярность приобретают сорбенты на основе хитозана из-за невысокой стоимости, нетоксичности и возможностью их модифицирования различными функциональными группами.

В настоящей работе изучена кинетика сорбции перренат-ионов из водных растворов шитым хитозаном и его производными (N-2-(2-пиридил)этилхитозан (ПЭХ), N-(2,3-дигидрокси)-пропилхитозан (ГПХ)) в статических условиях. Сорбенты получали по ранее разработанному методу [2, 3]. Содержание рения в растворах определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра «Optima 2100 DV» («Perkin Elmer»).

Экспериментальные данные кинетической зависимости, приведенные на рис. 1, показывают, что достижение равновесия в системах перренат-ион-сорбент происходит для ПЭХ практически сразу, а для хитозана и ГПХ через 30 мин.

Для определения лимитирующей стадии, которая определяет общую скорость процесса сорбции, экспериментальные данные для ГПХ и хитозана обрабатывались с использованием уравнений, учитывающих влияние внешней и внутренней диффузии (Рис.2), соответственно: а) $-\ln(1-F)=\gamma \cdot t$, где F – степень достижения равновесия, $F=a/a_{\text{равн}}$, γ -некоторая величина, постоянная для данных условий, t - время; б) $a_t=K_d t^{1/2}$, где a_t – количество сорбированного иона на единицу массы сорбента, K_d – константа скорости внутренней диффузии.

Обработка кинетических зависимостей уравнением для внешней диффузии показала мультилинейность зависимостей, что говорит о том, что внешняя диффузия не является единственной скоростью определяющей стадией. Тот же вывод можно сделать и для внутренней диффузии, поскольку зависимости не проходят через ноль, а отсекают отрезок на оси ординат ($a_t = k_d t^{1/2} + A$). Данные свидетельствует о том, что в начальный момент времени процесс протекает по внешнедиффузионному механизму, а затем начинает возрастать влияние внутридиффузионного механизма. Таким образом, процесс идет в смешаннодиффузионном режиме.

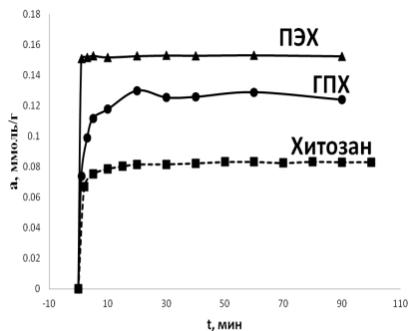


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции перренат-ионов сорбентами, pH=2,9±0,1

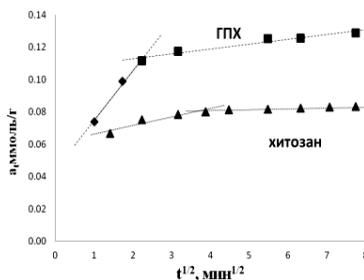
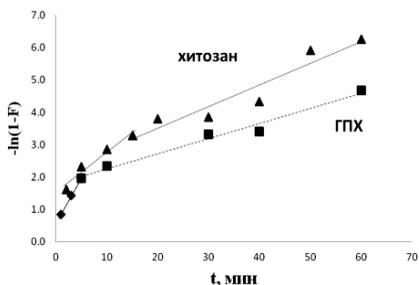


Рис. 2. Обработка кинетических кривых сорбции перренат-ионов

Следующим этапом обработки кинетических кривых было применение моделей, позволяющих выявить вклад стадии химического взаимодействия в процесс сорбции: модели псевдопервого порядка, псевдвторого порядка и модель Еловича.

Обнаружено, что модель псевдвторого порядка удовлетворительно описывает экспериментальные данные (коэффициент корреляции $R > 0.999$) (рис. 3).

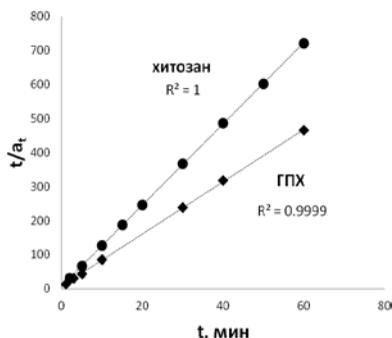


Рис. 3. Обработка данных уравнением псевдвторого порядка

емых ионов с функциональными группами сорбента.

Таким образом, изученные сорбенты показывают высокие кинетические характеристики. В результате обработки кинетических кривых сорбции перренатионов установлено, что сорбция для хитозана и ГПХ идет по смешаннодиффузионному механизму. Применение уравнений химической кинетики показало, что определенный вклад в общую скорость процесса вносит и стадия взаимодействия сорбиру-

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015-0087 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Урал-М».

ЛИТЕРАТУРА

1. W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah // Carbohydrate Polymers. 2011. V.83. P. 1446–1456.
2. Пестов А.В., Братская С.Ю., Азарова Ю.А., Кодесс М.И., Ятлук Ю.Г. // Журнал прикладной химии. 2011. Т.84. № 4. С. 678-683.
3. Нестеров Д.В., Молочников Л.С., Пестов А.В., Маточкина Е.Г., Кодесс М.И., Ятлук Ю.Г. // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 2013. Т.55. №8. С. 1140-1144.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ВЫДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦЕННЫХ
КОМПОНЕНТОВ ИЗ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ
ДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОТИВОТОЧНО-ЦИКЛИЧЕСКОЙ
ЭКСТРАКЦИИ**

Ерастов А.А., Мартынова М.М.

*ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр. 31,
e-mail: andre-erastov@yandex.ru*

В сообщении приводятся результаты теоретических исследований различных вариантов динамической противоточно-циклической экстракции и влияния основных параметров процесса на эффективность разделения компонентов жидких смесей. Исследования проведены на основе модифицированной модели равновесных ступеней [1]. Схема математической модели показана на рис. 1.



Рис. 1. Схема процесса

Каждый цикл процесса экстракции состоит из двух стадий: 1 – стадия движения фазы $\langle x \rangle$; 2 – стадия движения фазы $\langle y \rangle$. Длительность стадий меняется от цикла к циклу (регулируется) таким образом, чтобы примеси выходили с потоками фаз, а целевой компонент оставался в системе. Разделяемая смесь в количестве Q вводится в начальную (нулевую) ступень в начале первой стадии каждого цикла ($\tau = 0$). Уравнения математической модели имеют вид [2]:

Первая стадия первого цикла:

$$X_1(k, t_{1x}) = \frac{x_1(k, \tau_{1x})}{\bar{x}} = \frac{a^{k+1}}{k!} t_{1x}^k \exp(-at_{1x}); \quad k = 0, 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

$$X_1(n, t) = X_1(t) = \frac{x_1(n, \tau)}{\bar{x}} = \frac{a^{n+1}}{n!} t^n \exp(-at) \quad (2)$$

$$t_{1x} = \tau_{1x} F_x / V_c; \quad t = \tau F_x / V_c$$

Первая стадия цикла $j > 1$:

$$X_j(k, t_{jx}) = \frac{x_j(k, \tau_{jx})}{\bar{x}} = \frac{(a)^{k+1}}{k!} t_{jx}^k e^{-at_{jx}} + e^{-at_{jx}} \sum_{i=0}^k \frac{(at_{jx})^{k-i}}{(k-i)!} X_{j-1}(i, t_{(j-1)y}) \quad (3)$$

$$X_j(n, t) = X_j(t) = \frac{x_j(n, \tau)}{\bar{x}} = \frac{(a)^{n+1}}{n!} t^n e^{-at} + e^{-at} \sum_{i=0}^n \frac{(at)^{n-i}}{(n-i)!} X_{j-1}(i, t_{(j-1)y}) \quad (4)$$

$$t_{jx} = \tau_{jx} F_x / V_c \quad t = \tau F_x / V_c$$

Вторая стадия произвольного цикла j :

$$Y_j(k, t_{jy}) = \frac{y_j(k, t_{jy})}{\bar{x}} = K_D e^{-K_D at_{jy}} \sum_{i=k}^n \frac{(K_D at_{jy})^{i-k}}{(i-k)!} X_j(i, t_{jx}) \quad (5)$$

$$X_j(k, t_{jy}) = \frac{Y_j(k, t_{jy})}{K_D} \quad (6)$$

$$Y_j(0, t) = Y_j(t) = \frac{y_j(0, t)}{\bar{x}} = K_D e^{-K_D at} \sum_{i=0}^n \frac{(K_D at)^i}{i!} X_j(i, t_{jx}) \quad (7)$$

$$t_{jy} = \tau_{jy} F_y / V_c; \quad t = \tau F_y / V_c$$

Уравнения (2), (4) и (7) описывают профили выходных концентраций в потоках фаз, уравнения (1), (3) и (5) описывают распределение концентрации компонента в системе в конце каждой стадии. В приведенных уравнениях приняты следующие обозначения:

$$a = \frac{N}{1 - S + SK_D}; \quad S = \frac{V_y}{V_y + V_x} \quad \bar{x} = Q / V_c; \quad V_c - \text{объем каскада ступеней};$$

$V_c = V_x + V_y$; $K_D = y/x$ – коэффициент распределения.

Некоторые результаты численных исследований приведены на рис. 2.

Для заданных компонентов с $K_d = 0,1$ и $K_d = 1$ удалось добиться разделения с одновременным концентрированием в 4.5 и 2.7 раз, по сравнению с обычным методом разделения.

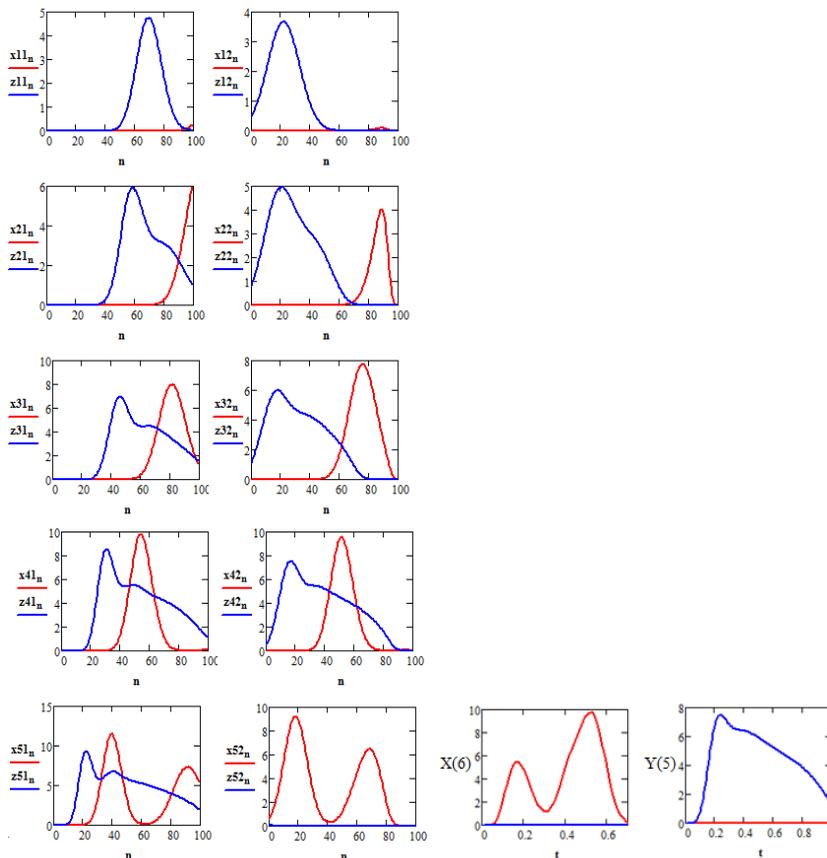


Рис. 2 Математическое моделирование процесса выделения и концентрирования смеси из 2-х компонентов с $K_d=0,1$ и $K_d=1$ в 5 циклов и выходные профили концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00758 мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Hewitson, I. A. Sutherland, A. E. Kostanyan, A. A. Voshkin, S. Ignatova // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1303. P. 18.
2. A. E. Kostanyan // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1373. P. 81.

РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ ПРОТИВОТОЧНОЙ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ерастов А.А., Мартынова М.М.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр. 31,
e-mail: andre-erastov@yandex.ru

В последние десятилетия широко развивается новое направление в области экстракционного разделения веществ – противоточная жидкость-жидкостная хроматография. В частности, установки для реализации таких процессов производятся в Китае, США, Японии, Франции и других странах. Разработки в данной области ведутся в двух направлениях: новые устройства и новые методы. Большое распространение новые методы находят для очистки и концентрирования фармацевтических продуктов и биологически активных компонентов. Эти методы могут использоваться как для разделения компонентов сложных смесей в стационарном режиме, так и для выделения и концентрирования целевого компонента в нестационарном режиме. Следует отметить что теоретические основы рассматриваемых процессов недостаточно разработаны, что препятствует их применению в промышленных масштабах. Математические модели некоторых вариантов осуществления экстракционно-хроматографических противоточных процессов были разработаны с участием одного из авторов данного сообщения [1, 2].

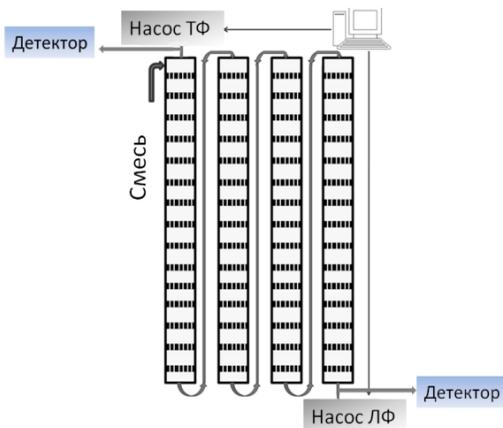


Рис. 1. Схема лабораторной установки

В лаборатории химии и технологии экстракции ИОНХ РАН проводятся исследования по обоим вышеуказанным направлениям. На рис. 1 схематично показана экстракционно-хроматографическая установка, включающая каскад последовательно соединенных многоступенчатых колонн и дозирующее устройство для импульсной (порционной) поочередной подачи потоков фаз в режиме противотока.

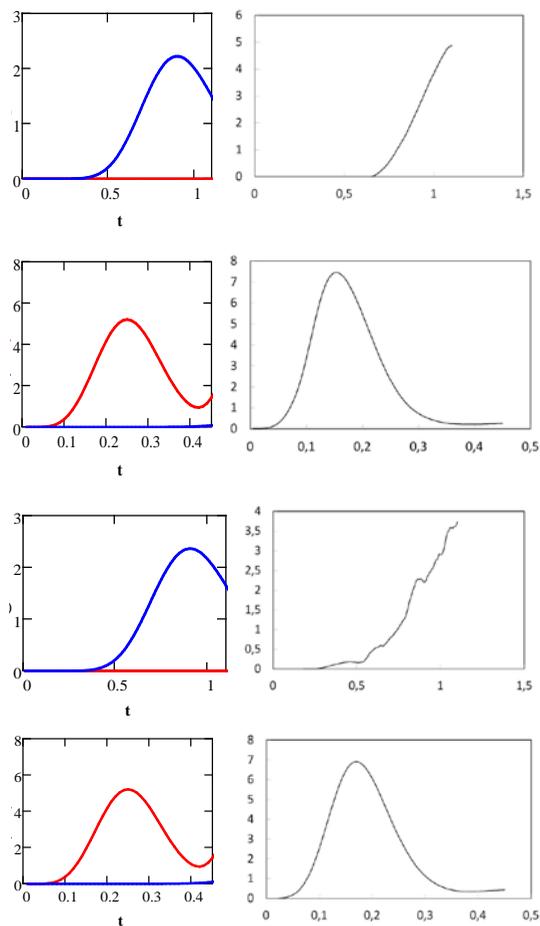


Рис. 2 Расчетные (левая часть) и опытные (правая часть) выходные профили концентраций компонентов в различных циклах противоточно-циклического процесса

В настоящем сообщении приводятся результаты теоретических и экспериментальных (проведенных на установке рис. 1) исследований противоточных экстракционно-хроматографических процессов разделения модельных смесей фармацевтических препаратов (кофеин, кумарин, салициловая кислота, ацетилсалициловая кислота) в стационарном и нестационарном режиме.

На рис. 2 в качестве примера приведены результаты теоретического расчета и эксперимента процесса разделения кофеина и аспирина при периодической подачей разделяемой смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00758 мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kostanyan A.E., Erastov A.A. Steady state preparative multiple dual mode counter-current chromatography: Productivity and selectivity. Theory and experimental verification // Journal of Chromatography A. 2015. V. 1406. P. 118–128.
2. Kostanyan A.E., Erastov A.A., Shishilov O.N. Multiple dual mode counter-current chromatography with variable duration of alternating phase elution steps // Journal of Chromatography A. 2014. V. 1347. P. 87–95.
3. Kostanyan A.E., Erastov A.A., Zakhodyaeva Y.A. Analysis of the process of the countercurrent cyclic chromatography // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. V. 48. № 5. P. 737-743.
4. Kostanyan A.E., Ignatova S.N., Sutherland I.A., Hewitson P., Zakhodjaeva Y.A., Erastov A.A. Steady-state and non-steady state operation of counter-current chromatography devices // Journal of Chromatography A. 2013. V. 1314. P. 94–105.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕННЫМ ФЕНОЛОМ

Зайнуллин О.Б., Цыганкова М.В., Ершова Я.Ю. Лысакова Е.И.

*Московский технологический университет
(Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 проспект Вернадского, 86, e-mail: evil_hamster@mail.ru*

Ключевые слова: Галлий, алюминий, экстракция, щелочно-карбонатный раствор, N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламин.

В данной работе рассмотрены особенности поведения алюминия и галлия при их экстракции замещенным фенолом, таким как N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламин (НБЭА-0). В России основные запасы галлия приурочены к нефелиновым рудам. Нефелиновые руды перерабатывают методом спекания. Галлий при этом концентрируется в поташных маточных растворах, которые и являются его источником. Ранее было показано, что галлий и алюминий экстрагируются НБЭА-0 из индивидуальных щелочно-карбонатных растворов [1, 2]. Таким образом, в работе представлены данные о поведении Ga и Al при их экстракции из совместного модельного щелочно-карбонатного раствора состава: $C_{Ga} = 0,4$ г/л, $C_{Al} = 5,24$ г/л, $C_{ку} = 1,0$ моль/л, $C_{карб} = 250$ г/л. Изучено влияние времени контакта фаз, концентрации экстрагента, разбавителя и состава водной фазы.

В качестве экстрагента использовался раствор 0,3–0,4 моль/л НБЭА-0 в органическом разбавителе. Увеличение концентрации НБЭА-0 до 0,7 моль/л приводит к увеличению степени извлечения металлов, однако при больших концентрациях экстрагента вязкость органической фазы увеличивается, что затрудняет процесс экстракции.

Использование *n*-октана как разбавителя приводит к образованию третьей фазы в процессе проведения экстракции. Введение добавки октанол-25% об. Способствует хорошему расслаиванию фаз, увеличивает растворимость экстрагируемых комплексных соединений галлия и алюминия в органической фазе и препятствует образованию третьей фазы. Экспериментальные данные показали, что октанол-1 как разбавитель практически не влияет на коэффи-

циенты распределения алюминия. Коэффициент распределения галлия уменьшается с увеличением содержания спирта в разбавителе, что связано с его сольватирующим действием.

Состав водной фазы также оказывает значительное влияние на межфазное распределение галлия и алюминия при экстракции. Влияние щелочности равновесной водной фазы на экстракцию Ga и Al показывает, что наилучшее извлечение галлия наблюдается при концентрации NaOH 1–1.5 моль/л, что соответствует концентрации в реальных растворах.

Увеличение концентрации CO_3^{2-} ионов также приводит к значительному снижению коэффициентов обоих металлов.

В работе определены основные закономерности экстракции галлия и алюминия из совместного щелочно-карбонатного раствора экстрагентом НБЭА-0. Полученные экспериментальные данные находятся в соответствии с ранее выявленным характером поведения галлия и алюминия при экстракции из индивидуальных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ершова Я.Ю., Семидельская Н.А., Букин В.И., Лысакова Е.И., Цыганкова М.В.* Экстракция галлия из щелочно-карбонатных растворов азотсодержащими экстрагентами фенольного типа // Цветные металлы. 2015. №5. С. 76–79.
2. *Ершова Я.Ю., Лысакова Е.И., Букин В.И., Цыганкова М.В., Резник А.М.* Экстракция алюминия азотсодержащими экстрагентами фенольного типа // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 1. С. 72–75.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ (II) НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СУЛЬФОКАТИОНИТЕ КУ-2-8 МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Завэр Е.А.

*Волгоградский государственный технический университет,
400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, e-mail: zea@vstu.ru*

Ключевые слова: калориметрия, сорбция, кристаллический фиолетовый, ионы ртути (II), ионные ассоциаты.

Высокая избирательность, низкие энергетические затраты и относительная простота операций ионного обмена способствуют его широкому использованию в промышленности, в охране окружающей среды, в аналитической химии.

Наиболее часто используемым материалом для реализации ионообменных процессов являются ионообменные смолы. Их селективность различна. Сильнокислотные и сильноосновные ионообменники, например, характеризуются низкой избирательностью. Для ее повышения используют как синтетические методы, заключающиеся во введении в молекулу полимера химически связанных функциональных групп, так и методы сорбционного модифицирования ионообменных смол органическими реагентами. Красители являются одним из таких реагентов широко используемых для модифицирования сорбентов.

Для эффективного использования ионообменных материалов необходимы точные данные о кинетике и механизме взаимодействия извлекаемых соединений с сорбентом. Для этих целей используют различные методы, в их число входит и калориметрия, обеспечивающая наибольшую информативность изучения сорбционных процессов.

Метод калориметрии успешно используют для изучения кинетики и механизма сорбции простых ионов различными промышленными ионитами. Значительно меньше работ, в которых калориметрию используют для исследования кинетики сорбции комплексных ионов обычными и модифицированными ионитами, хотя именно предварительное связывание ионов металлов в комплексы, а также модифицирование ионитов, в том числе поверхностное, очень часто применяют для повышения избирательности сорбционных процессов.

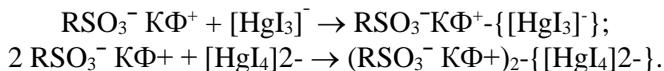
В данной работе предпринята попытка микрокалориметрическим методом исследовать некоторые особенности энергетики сорбции иодидных комплексов ртути (II) на сильнокислотном катионите КУ-2, поверхностно модифицированном основным красителем трифенилметанового ряда – кристаллическим фиолетовым (КФ). Известно [1], что основные красители (кристаллический фиолетовый, родамин Ж, родамин Б, метиленовый синий, метиловый фиолетовый и другие) образуют ионные ассоциаты с галогенидными и тиоцианатными комплексами некоторых металлов, нерастворимые в воде, но растворимые в органической фазе (толуоле, например). Это свойство красителей широко используют в аналитической химии для экстракционно-фотометрического определения ряда элементов, и ртути в частности [2].

Выбор кристаллического фиолетового в качестве модификатора ионообменной смолы в данной работе обусловила его высокая селективностью при определении ртути. Это свойство кристаллического фиолетового положено в основу широко известной методики экстракционно-фотометрического определения ртути (II) в природных и сточных водах [3]. Эта методика была взята за основу и при выборе состава комплексного иона.

Для получения модифицированного ионита катионит КУ-2, выдерживали в течение суток в 0,2%-ном водном растворе кристаллического фиолетового. По истечении этого времени катионит отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили.

Иодидный комплекс ртути готовили непосредственно перед проведением калориметрического исследования путем смешивания раствора ацетата ртути (II) с водным раствором иодида калия. Исходили из данных работы [3], согласно которым повышение концентрации иодида выше 0,02 М приводит к образованию преимущественно $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Можно предположить, что при добавлении модифицированного кристаллическим фиолетовым катионита КУ-2 в водный раствор, содержащий иодидные анионные комплексы ртути, последние электростатически притягиваются красителем и образуют с ним ионные ассоциаты в фазе сорбента. Механизм взаимодействия комплексных анионов с модифицированным сорбентом можно представить следующим образом:



Термокинетику сорбции изучали микрокалориметрическим методом на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-2М: варьировали температуру, концентрацию ртути в растворе, массу сорбента.

Все полученные в ходе исследований термокинетические кривые имеют одинаковый характер. На начальном участке наблюдается стремительный рост тепловыделения; максимум тепловыделения достигается через 150-180с. Наличие максимума можно объяснить энергетически более выгодным протеканием сорбции иодидных комплексов ртути с модификатором, находящимся на поверхности зерен сорбента. Последующее уменьшение интенсивности теплового потока может быть вызвано затратами энергии на проникновение (диффузию) сорбируемых ионов вглубь зерна. Процесс сорбции сопровождается выделением тепла.

По результатам обработки термокинетических кривых определено, что порядок процесса сорбции близок к первому. Константа скорости составляет $2,66 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Энергия активации равна 17,7 кДж/моль, что позволяет говорить о преобладании внешнедиффузионного механизма сорбции. Величина предэкспоненциального множителя составляет 0,396.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киш П.П., Спиваков Б.Я., Роман В.В., Золотов Ю.А. Избирательное экстракционно-фотометрическое определение ртути основными красителями. Журнал аналитической химии, 1977, т.32, вып.10, с.1942-1950
2. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод, М, Химия, 1974, 164с.
3. Гладышев В.П., Андреева Н.Н. Определение микроколичеств ртути в природных и сточных водах // Сб. Методы аналитического контроля окружающей среды, М, МДНТП, 1980, с. 60-64.

ЭКСТРАКЦИЯ КОФЕИНА В СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Заходяева Ю.А.¹, Шашкова Ю.И.², Зиновьева И.В.²,
Изюмова К.В.², Шкинев В.М.³, Вошкин А.А.^{1,4}

¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, e-mail: yz@igic.ras.ru

²ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»,
119454, Москва, Проспект Вернадского, д.78, e-mail: krustuna09@bk.ru

³ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН,
119334, Москва, ул. Косыгина, д.19, e-mail: vshkinev@mail.ru

⁴ФГБОУ ВО «Московский государственный
машиностроительный университет (МАМИ)»,
107023, Москва, ул. Большая Семеновская, д.38, e-mail: aav@igic.ras.ru

Ключевые слова: экстракция, водно-полимерные системы, кофеин.

Двухфазные водно-полимерные системы находят широкое применение для экстракции как неорганических [1, 2], так и органических [3–5] соединений. Большое внимание уделяется экстракции водорастворимых биологически активных веществ, таких как витамины и аминокислоты [6]. Кофеин – алкалоид пуринового ряда растительного происхождения, обладающий биологической активностью, нашедший широкое применение в медицине, фармацевтической и пищевой промышленности. Ранее [7, 8] были получены данные по распределению кофеина в системах на основе алифатических спиртов и алкилацетатов различного строения.

Настоящая работа посвящена изучению межфазного распределения кофеина в двухфазной системе полиэтиленоксид 1500 – Na₂SO₄ – H₂O. Рассчитаны коэффициенты распределения и степень извлечения кофеина в исследуемой системе. Построена изотерма экстракции кофеина, установлено влияние значений pH системы на извлечение кофеина. С использованием полученных данных определены составы рабочих растворов для процессов мембранной экстракции [9].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-33-70048 «мол. а. мос».

ЛИТЕРАТУРА

1. Bulgariu L., Bulgariu D. Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems // Separation and Purification Technology. 2013. V.118. P.209–216.
2. Patrício P.R., Mesquita M.C., Mendes da Silva L.H., Hespanhol da Silva M.C. Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach // Journal of Hazardous Materials. 2011. V.193. P. 311–318.
3. Pereira J.F.B., Santos V.C., Johansson H.O., Teixeira J.A.C., Pessoa Jr.A. A stable liquid–liquid extraction system for clavulanic acid using polymer-based aqueous two-phase systems // Separation and Purification Technology. 2012. V.98. P.441–450.
4. Nandini K.E. and Rastogi N.K. Liquid–liquid extraction of lipase using aqueous two-phase system // Food Bioprocess Technol. 2011. V.4. P.295–303.
5. Mazzola P.G., Lopes A.M., Hasmann F.A. et al. Liquid–liquid extraction of biomolecules: an overview and update of the main techniques // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2008. V.83. P.143–157.
6. Шкинев В.М., Мокишина Н.Я., Хохлов В.Ю., Спиваков Б.Я. Экстракция биологические активных веществ в двухфазных водных системах на основе поли-N-винилпирролидона // Доклады академии наук. 2013. Т.448, №4. С.427–429.
7. Коренман Я.И., Кривошеева О.А., Мокишина Н.Я. Коэффициенты распределения кофеина в системах алифатический спирт – сульфат аммония – вода // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 11. С. 1799–1801.
8. Коренман Я.И., Мокишина Н.Я., Кривошеева О.А., Шорманов В.К., Махиня А.М. Извлечение кофеина из водных сред экстрагентами-гомологами и его спектрофотометрическое определение // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 11. С. 986–989.
9. Костанян А.Е., Белова В.В., Вошкин А.А. Очистка сточных вод от фенола бутилацетатом в аппарате с жидкой псевдомембраной // Хим. технология. 2005. Т. 6, № 9. С. 41–43.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД 1500 – Na₂SO₄ – H₂O

Заходяева Ю.А.¹, Шашкова Ю.И.², Зиновьева И.В.²,
Шкинев В.М.³, Мясников С.К.¹, Вошкин А.А.^{1,4}

¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, e-mail: yz@igic.ras.ru

²ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»,
119454, Москва, Проспект Вернадского, д. 78, e-mail: krustuna09@bk.ru

³ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19, e-mail: vshkinev@mail.ru

⁴ФГБОУ ВО «Московский государственный
машиностроительный университет (МАМИ)»,
107023, Москва, ул. Большая Семеновская, д.38, e-mail: aav@igic.ras.ru

Ключевые слова: экстракция, водно-полимерные системы, бензойная кислота.

Традиционные методы извлечения и разделения, такие как, осаждение, центрифугирование, фильтрация, зачастую являются долгими, дорогими и экологически не безопасными, поэтому существует необходимость в развитии более простых методах разделения, в частности, экстракции. Зачастую этот метод разделения основан на органических растворителях и экстрагентах [1–4], что является не экологичным, поэтому в настоящее время проводится поиск новых экстракционных систем для разделения веществ, которые будут эффективными при мягких условиях, не токсичными и взрывоопасными, а также будут легко поддаваться переработке. Таким требованиям отвечают двухфазные водно-полимерные системы [5–7].

Перспективными областями применения экстракционных процессов является пищевая, фармацевтическая и нефтеперерабатывающая промышленности, поэтому данная работа посвящена изучению экстракции вещества, служащего основой для многих ингредиентов – бензойной кислоты.

В данной работе представлены результаты исследования межфазного распределения бензойной кислоты в двухфазной водно-полимерной системе полиэтиленоксид с молекулярной массой 1500

– Na₂SO₄ – вода. Рассчитаны количественные характеристики экстракции бензойной кислоты. Изучено влияние состава системы и условий проведения процесса на распределение бензойной кислоты. Показана перспективность использования двухфазных водных систем для извлечения бензойной кислоты из водных растворов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00521 «а».

ЛИТЕРАТУРА

1. Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A., Belova V.V. and Khol'kin A.I. Extraction of monocarboxylic acids with binary extracting agents based on amines and quaternary ammonium bases // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2011. Vol. 45, № 5. P. 739–743.

2. Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A., Belova V.V., and Khol'kin A.I. Extraction of monocarboxylic acids by trioctylmethylammonium di(2-ethylhexyl)phosphate // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2012. Vol. 46, № 4. P. 413–418.

3. Холькин А.И., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В. Особенности межфазного распределения слабых кислот в системах с бинарными экстрагентами // Химическая технология. 2011. № 6. С. 357–365.

4. Visscher F., Gaakeer W.A., Grandos Mendoza P., et al. Liquid-liquid extraction systems of benzoic acid in water and heptane, methylbenzene, and trichloroethylene as cosolvent // J. Chem. Eng. Data. 2011. Vol. 56. P. 3630–3636.

5. Hatti-Kaul R. Aqueous two-phase systems: review // Molecular Biotechnology. 2001. Vol. 19. P. 269–276.

6. Шкинев В.М., Мокишина Н.Я., Хохлов В.Ю., Спиваков Б.Я. Экстракция биологически активных веществ в двухфазных водных системах на основе поли-N-винилпирролидона // Доклады Академии Наук. 2013. Т. 448, № 4. С. 427–429.

7. Экстракция производных салициловой кислоты в системах с полиэтиленоксидом-1500 / Ю.А. Заходяева, К.В. Изюмова, В.М. Шкинев, А.А. Вошкин // Химический анализ и медицина (8–13 ноября 2015 г.): матер. I Всерос. конф. с междунар. уч. М., 2015. С. 76.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ZnO В СИСТЕМЕ С ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ 1500

Заходяева Ю.А.¹, Шкинев В.М.², Дженлода Р.Х.²,
Катасонова О.Н.², Вошкин А.А.^{1,3}

¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, e-mail: yz@igic.ras.ru

²ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН,
119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19, e-mail: vshkinev@mail.ru

³ФГБОУ ВО «Московский государственный
машиностроительный университет (МАМИ)»,
107023, Москва, ул. Большая Семеновская, д.38, e-mail: aav@igic.ras.ru

Ключевые слова: экстракция, наночастицы, оксид цинка, полиэтиленоксид.

В настоящее время для получения наноразмерных частиц широко используются жидкостные системы на основе водорастворимых полимеров [1–3]. Использование гибридной методики синтеза частиц позволяет обеспечить контролируемое образование частиц в экстракционной системе за счет управления процессом межфазного распределения катионов металла [4].

В результате цикла систематических исследований установлена возможность образования наноразмерных частиц оксида цинка в двухфазной водно-полимерной системе на основе полиэтиленоксида 1500. Полученные данные позволили определить характер влияния состава системы и условий проведения экстракционного эксперимента на форму и размер получаемых наноразмерных частиц ZnO . Синтезированные образцы охарактеризованы с использованием сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6700F* (Япония) с холодным катодом с полевой эмиссией, фазовый состав установлен по данным рентгенографического анализа: дифрактограммы снимали на дифрактометре *D2 Phaser (Bruker)* и обрабатывали с помощью универсальных программ *TOPAS* и *DIFFRAC.EVA*.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00528 «а», а также при финансовой под-

держке научного проекта № 0088-2015-0127 программы Президиума РАН I.14П “Научные основы создания новых функциональных материалов. Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Duan J., Huang X., Wang E. PEG-assisted synthesis of ZnO nanotubes // *Materials Letters*. 2006. Vol. 60. P. 1918–1921.
2. Parra R.M., Haque F.Z. Poly(ethylene glycol) (PEG)-assisted shape-controlled synthesis of one-dimensional ZnO nanorods // *Optik*. 2015. Vol. 126. P. 1562–1566.
3. Королева М.Ю., Коваленко Д.А., Шкинев В.М. и др. Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана // *Журнал неорганической химии*. 2011. Т. 56, № 1. С.8–12.
4. Шкинев В.М., Дженлода Р.Х., Булычев Н.А. и др. Наноразмерные частицы оксида цинка, полученные в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации в жидкой фазе и методом осаждения [Электронный ресурс] // *Universum: химия и биология*. 2015. № 11 (18). С. 1–16.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СОРБЦИИ МЫШЬЯКА

¹Земскова Л.А., ¹Шлык Д.Х., ¹Войт А.В.,
¹Николенко Ю.М., ²Баринов Н.Н.

¹Институт химии Дальневосточного отделения РАН,

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159
e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Ключевые слова: углеродное волокно, оксиды марганца, оксиды молибдена, мышьяк(V), сорбция.

Существует ряд токсичных элементов, которые оказывают влияние на здоровье человека даже в следовых количествах. Для наиболее известного токсиканта мышьяка, оказывающего вредное воздействие на уровне ПДК, ВОЗ рекомендует снизить ПДК для питьевой воды до 10 мкг/л (вместо ранее принятой во многих странах величины 50 мкг/л). Удаление мышьяка из растворов осуществляют с использованием различных технологий. Однако наиболее эффективно применение на уровне низких концентраций сорбционных методов. В воде мышьяк существует как в органической форме, так и неорганических формах – As(V) и As(III). Последний более токсичный, подвижный и трудно удаляется при принятых методах очистки.

По отношению к мышьяку испытано большое число различных материалов, среди них неорганические сорбенты, интерес к которым в последние годы заметно вырос. Прогресс в использовании неорганических сорбентов для очистки от мышьяка связывают с применением наночастиц металлического железа и оксидов переходных металлов. Непосредственное использование ультрадисперсных порошков оксидов металлов (Fe, Ti, Zr, Mn, Ni, Cu) затруднено вследствие их сложного отделения от очищаемого раствора, а в колоннах – осуществлением гидродинамического режима очистки. По этой причине оксиды металлов целесообразно использовать в составе композитных сорбентов: нанесенными на пористые носители, в виде тонких пленок на подложках или в составе гибридных материалов с полимерами (биополимерами).

Активированные углеродные волокна (УВ), относящиеся к активированным углям, обладающие высокоразвитой поверхностью и химической устойчивостью, могут быть использованы непосредственно в качестве сорбентов или эффективных носителей для наноразмерных частиц оксидов металлов с получением модифицированных сорбентов.

Цель работы – разработка новых сорбентов на основе оксидов переходных металлов (Mn и Mo) в составе композитов с углеродным волокном, в том числе с волокном, модифицированным биополимером хитозаном, а также определение сорбционных характеристик полученных гибридных материалов по отношению к As(V) при извлечении последнего из модельных растворов на бидистиллированной (б.в.) и водопроводной воде (в.в.) при его низких концентрациях.

Композиционные сорбенты оксид марганца/углеродное волокно были получены с использованием метода химической модификации поверхности волокна и электрохимического осаждения Mn-оксидов, в том числе в полимерной пленке хитозана на поверхность катода из УВ.

Исследована их сорбционная способность по отношению к мышьяку в сравнении с исходными УВ и хитозаном в условиях статики. Наиболее эффективным по отношению к As(V) является сорбент, в котором Mn-оксид осажден на поверхность УВ в форме бернессита. Сорбент обеспечивает удаление мышьяка из раствора с исходной концентрацией $50 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ и pH 3.0 (в.в.) до уровня ~ 0.5 ПДК (по нормам ВОЗ). Время установления равновесия со степенью извлечения $\sim 90\%$ для лучшего сорбента достигает 90 минут при исходной концентрации в растворе $50 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$. Природный полисахарид хитозан из такого же раствора удаляет около 50 % мышьяка. Сорбционная емкость в исследуемом диапазоне исходных концентраций от 50 до 1500 мкг/л для углеродного волокна с химически осажденным оксидом марганца составила $700 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ (б.в.). Сорбционная емкость в водопроводной воде снижается до $470 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ вследствие возможного влияния сопутствующих ионов и органических веществ.

Поскольку известно, что природный биополимер хитозан, модифицированный молибденом (в результате адсорбции или коагуляции в присутствии молибдата), является эффективным сорбентом на As(V), а углеродные материалы, в свою очередь, хорошо сорби-

руют молибден, то для получения новых сорбентов перспективно использование углеродных материалов. В качестве матрицы были использованы углеродное волокно и хитозан-углеродные материалы (ХУМ), в которых хитозан осажден на углеродное волокно в разных формах.

Сорбенты получены путем адсорбции молибдена из кислых растворов молибдата натрия с концентрацией 110-134 мг/л. По данным элементного анализа, полученным методом СЭМ-ЭДС (микроскоп EVO-50XP с приставкой INCA 350 для элементного анализа) установлено, что молибден достаточно равномерно распределен на поверхности углеродных композитов. При этом содержание молибдена на поверхности исходного УВ примерно втрое ниже, чем на поверхности ХУМ. Извлечение As(V) полученными сорбентами осуществляли из дистиллированной (pH 3.0) и водопроводной воды (6.4 – 6.5) в интервале концентраций 50 – 1500 мкг/л. В дистиллированной воде наблюдается почти полное удаление As(V) сорбентами, модифицированными молибденом, в отличие от необработанных аналогов. Удаление As(V) из водопроводной воды уменьшается вследствие влияния сопутствующих примесей. Показано, что время полупревращения для исследованных сорбентов составляет от 80 до 200 мин, что значительно короче, чем для сорбентов хитозан-Мо.

Анализ данных по кинетике сорбции мышьяка модифицированными волокнистыми углеродными материалами показал, что использование волокнистых сорбентов обеспечивает достаточно быстрое и более полное извлечение As(V) из растворов в области концентраций на уровне ПДК по сравнению с Мо-содержащим хитозаном.

Исследование устойчивости сорбентов в процессе сорбции мышьяка показало, что происходит вымывание металл-модификаторов (Mn и Mo) из композитных сорбентов в процессе сорбции из растворов As(V) как на дистиллированной, так и водопроводной воде. Поскольку марганец и молибден сами по себе являются вредными загрязнителями, сорбенты, в состав которых они включены, могут быть использованы для обработки спецстоков или предобработки воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Дальний Восток» ДВО РАН (грант 15-1-3-031).

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА ПРИ ЭКСТРАКЦИИ N-(2-ГИДРОКСИ-5-НОНИЛБЕНЗИЛ)-В- ДИГИДРОКСИЭТИЛАМИНОМ

Исаева Е.К., Цыганкова М.В., Лысакова Е.И.

*Московский технологический университет (МИТХТ); 119571,
г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86; e-mail: eugenyaaisaeva123@mail.ru*

Ключевые слова: латерит, экстракция, кобальт, хлоридный раствор, НБЭА-0, состав экстрагируемого соединения, степень извлечения.

Промышленное производство кобальта высокой чистоты требует поиска новых технологий извлечения ценного компонента. Одним из перспективных направлений является извлечение кобальта при переработке латеритовых руд.

В настоящее время способ извлечения кобальта из кобальтсодержащих латеритных руд включает восстановительный обжиг руды с последующим выщелачиванием и осаждением до гидроксидов [1], которые затем растворяют в соляной кислоте. Полученные растворы содержат 0,4–2,3 г/л кобальта и 18–23 г/л никеля. Наиболее эффективным методом извлечения кобальта из таких растворов является экстракция.

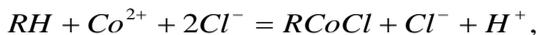
В качестве экстрагента был выбран N-(2гидрокси-5-нонилбензил)-β-дигидроксиэтиламин – хелатообразующий реагент, содержащий донорный атом азота и фенольную группу. Ранее этот экстрагент хорошо зарекомендовал себя при экстракции никеля и кобальта из сульфатных растворов [2].

Предварительные исследования по экстракции кобальта из хлоридных растворов показали, что равновесие в экстракционной системе достигается за 10 минут.

С увеличением pH равновесной водной фазы коэффициент распределения кобальта увеличивается и достигает максимальных значений в области pH 6,9–9,2. Степень извлечения кобальта при этом составляет 94–98%.

Методом насыщения была установлена емкость экстрагента – 5,9 г/л кобальта на 0,1М НБЭА-0. Полученная емкость показывает, что в экстрагируемом соединении соотношение Со:НБЭА-0 составляет 1:1. Данные о составе экстрагируемого соединения также были подтверждены методами сдвига равновесия и изомолярных серий.

Таким образом, взаимодействие кобальта с НБЭА-0 в процессе экстракции из хлоридных растворов может протекать по следующему уравнению:



с образованием электронейтрального хелатного комплекса.

Растворы, полученные после обработки гидроксидов соляной кислотой, кроме кобальта и никеля содержат магний и алюминий 5–7,5 г/л и 8–10 г/л соответственно. Было изучено их влияние на межфазное распределение кобальта при экстракции. Предварительно установлено, что Mg и Al в условиях экстракции кобальта не извлекаются выбранным экстрагентом из индивидуальных растворов.

Результаты показали, что в интервале равновесной pH 5,8÷6,1 магний не влияет на извлечение кобальта – степень извлечения не превышает 24,2 %, в то время степень извлечения кобальта в присутствии хлорида алюминия повышается до 78,8 %.

Таким образом, экстрагент НБЭА-0 может быть достаточно эффективным для извлечения и концентрирования кобальта их подобных растворов сложного солевого состава. Хлорид алюминия, присутствующий в растворе, положительно влияет на экстракционное извлечение кобальта, увеличивая его коэффициент распределения с 1,74 до 3,71.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ru.2423534.C2. C22B2/10, C22B23/00;C22B19/00. Смит Я.-Т., Стейл Й.-Т. Способ выщелачивания цветных металлов из руды в присутствии хлористоводородной кислоты. - 10.11.2011.
2. Санникович Д.Д., Штилева Е.А., Букин В.И. Экстракция кобальта и никеля из сульфатных растворов. / Научное мероприятие химические технологии 2006: тез. докл. XI Междунар. научно-техн. конф. Самара, РФ, 16 – 20 октября 2006. – Самара, 2006 – с.206.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭКСТРАКЦИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОДНОАТОМНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

Кадырова Г.И., Копкова Е.К., Громов П.Б., Щелокова Е.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук
(ИХТРЭМС КНЦ РАН),*

*Мурманская обл., г.Апатиты, ул.Ферсмана, д. 26 а, Россия
e-mail: gromov@chemy.kolasc.net.ru*

Ключевые слова: фосфорная кислота, алифатические спирты, механизм экстракции, ИК- спектроскопия.

Представленная работа посвящена изучению механизма экстракции фосфорной кислоты одноатомными алифатическими спиртами методом ИК- спектроскопии. Ранее авторами было установлено, что экстракционная способность одноатомных алифатических спиртов гомологического ряда ROH ($\text{R}=\text{C}_5\text{-C}_{10}$) по отношению к H_3PO_4 зависит от длины углеводородного радикала, его пространственного строения и выражается убывающей последовательностью: пентанол > изо-пентанол > н-гексанол > н-гептанол > н-октанол > изо-октанол > н-нонанол > н-деканол. Было установлено, что при высоком содержании H_3PO_4 (>15.1 моль/л) при экстракции происходит образование гомогенной, прозрачной, практически не расслаивающейся органической фазы. Концентрационная граница полного смешения фаз составляет для н-пентанола, изо-пентанола, н-гексанола, н-гептанолола, н-октанолола, н-нонанола, н-деканолола, соответственно, 11.82; 12.29; 14.09; 14.63; 13.32; 12.54; 12.85 моль/л H_3PO_4 . После разбавления водно-органической эмульсии водой и разделения полученных фаз было отмечено изменение цвета органической фазы и появление характерного эфирного запаха, что свидетельствует о сложном механизме экстракции H_3PO_4 алифатическими спиртами. Были записаны ИК-спектры чистых спиртов (н – пентанола, н – октанолола, изо – октанолола и н – деканолола), спиртов после контакта с водой и экстрактов с различной концентрацией фосфорной кислоты, которая варьировалась от 0.9 до 5.7 моль/л. ИК – спектры записывали на инфракрасном Фурье – спектрометре Nicolet 6700 в тонких пленках между стеклами KBr в интервале $4000 - 400\text{см}^{-1}$.

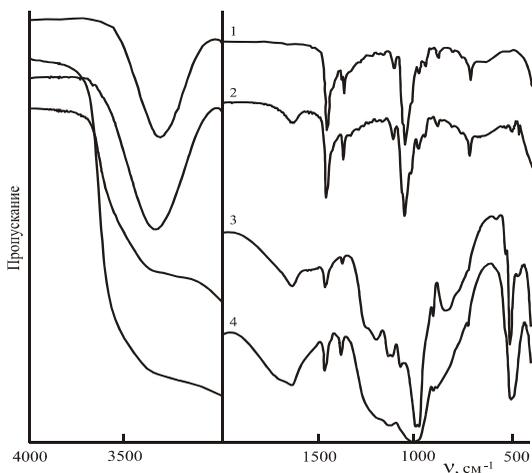


Рис. 1. ИК – спектры *n* – октанольных экстрактов фосфорной кислоты: 1 – чистый *n* – октанол; 2 – *n* – октанол + H_2O ; *n* – октанол + H_3PO_4 , моль/л: 3 – 1,4; 4 – 4,7

Наиболее характерными для алифатических спиртов являются полосы поглощения групп С-ОН ($1050-1060\text{ см}^{-1}$), и ОН-группы ($3400-3300\text{ см}^{-1}$), появляющиеся вследствие образования полиассоциатов спирта за счет водородных связей (на примере *n*-октанола,

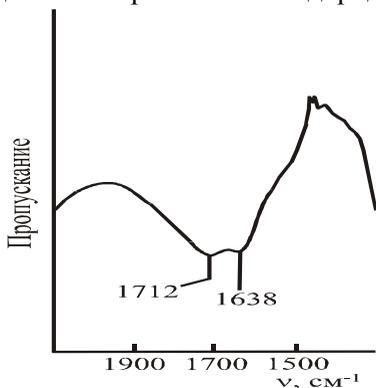


Рис. 2. Результат вычитания из спектра *n*-пентанольного экстракта с $C_{H_3PO_4} = 5,7$ моль/л, спектра *n*-пентанола, содержащего воду

рис. 1, кривые 1-4). После контакта с водой в спектрах всех спиртов появляется слабоинтенсивная симметричная полоса деформационных колебаний воды ν_{max} при 1640 см^{-1} (рис. 1, кривая 2). При концентрации H_3PO_4 0.9-1.3 моль/л в спектрах всех экстрактов проявляется полоса с ν_{max} 1000 см^{-1} , принадлежащая деформационному колебанию группы Р-О- Alk, что свидетельствует об образовании в органической фазе сложных эфиров с H_3PO_4 по реакции этерификации. С ростом концентрации кислоты в экстрактах полосы эфирных группировок уширяются

и размываются (рис.1, кривые 3,4). Вероятно, в зависимости от концентрации H_3PO_4 в органической фазе образуется смесь моноалкил-, диалкилфосфорной кислоты и, возможно, триалкилфосфата: при $C_{H_3PO_4} \leq 1.3$ моль/л превалирует, по-видимому, моноалкилфосфорная кислота, при $C_{H_3PO_4} > 1.3$ моль/л возможно образование смеси эфиров, содержащих диалкилфосфорную кислоту и триалкилфосфат, что и приводит к уширению и размыванию полосы $P - O - Alk$. Вычитанием из спектра экстракта спектра спирта, содержащего воду, получена полоса с ν_{max} при 1712 см^{-1} (рис.2), что свидетельствует о присутствии в спектрах экстрактов иона гидроксония H_3O^+ .

Сделан вывод о том, что экстракция H_3PO_4 алифатическим спиртами идет по двум механизмам: гидратно-сольватному и механизму химического взаимодействия. Недиссоциированная H_3PO_4 вступает в реакцию этерификации со спиртами, переходя в органическую фазу за счет химического взаимодействия, о чем свидетельствует появление интенсивных полос эфирных группировок $P - O - Alk$ в спектрах всех экстрактов, содержащих фосфорную кислоту. Диссоциированная часть кислоты образует ионы H^+ , посредством которых происходит экстракция H_3PO_4 по гидратно-сольватному механизму, о чем свидетельствует наличие в спектрах экстрактов полосы поглощения иона гидроксония H_3O^+ , в виде гидратно – сольватных комплексов состава $[H_3O(H_2O)_n S_m]^+ A_n^-$, где A^- – анион кислоты, S – молекула экстрагента.

Было показано, что трехкратная промывка экстрактов водой при соотношения $V_o:V_v=1:3$ приводит к полной реэкстракции H_3PO_4 из органической фазы и регенерации алифатических спиртов с возможностью их повторного использования.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ МОДИФИКАТОРОВ НА ВЯЗКОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Касиков А. Г., Багрова Е. Г.

*ИХТРЭМС КНЦ РАН им. И.В. Тананаева,
184209, г. Апатиты Мурманская обл., Академгородок 26а.,
e-mail: kasikov@chemy.kolasc.net.ru*

Ключевые слова: вязкость, экстракция, модификатор, триалкиламин, спирты, кетоны.

Для проведения жидкостной экстракции в технологии обычно используют экстрагенты, имеющие низкую растворимость и плотность, высокую температуру вспышки, доступность и достаточно низкую стоимость. Важным свойством экстрагента является и вязкость, от которой зависит скорость расслаивания фаз и затраты на перекачивание реагентов.

Многие промышленные экстрагенты имеют высокую вязкость и поэтому на практике используются только в смеси с различными разбавителями. В некоторых случаях в состав смесей вынуждены вводить модификаторы, которые повышают растворимость экстрагируемого соединения в разбавителе, предотвращая образование «третьей» фазы.

При использовании третичных аминов в качестве модификаторов широкое распространение получили алифатические спирты. Однако их добавка, как известно, ведет к снижению экстракции металлов [1-2]. Повысить экстракционную способность третичных аминов по отношению к комплексным анионам ряда элементов возможно при использовании кетонов [3-4]. Однако в перечисленных выше работах данные о влиянии природы и концентрации модификаторов на вязкость экстракционных смесей отсутствуют.

В данной работе представлены результаты влияния природы и концентрации некоторых алифатических спиртов и кетонов на вязкость смесей на основе третичных аминов в различных солевых формах. Определение вязкости производили с помощью капиллярных вискозиметров при постоянной температуре. Вязкость измеряли у исходных смесей третичных аминов в инертном разбавителе с добавкой модификатора, смесей в солевой хлоридной форме и у

кобальтовых экстрактов, полученных путем контактирования при О:В=3:1 хлоридной формы экстрагента с хлоридным никелевым раствором, содержащим 50 г/л кобальта. В результате было установлено, что вязкость для всех видов модификаторов повышается при переводе исходной формы ТАА в солевую форму (Табл.)

Таблица. Влияние состава экстракционных смесей, содержащих 30% ТАА(BASF), на их вязкость при T=30°C.

№	Состав смеси	Исходная форма,спз	После перевода в хлоридную форму,спз	Вязкость экстрактов, спз
1	30% ТАА+10 % спиртов С8+С10	2,93	9,77	24,85
2	30% ТАА+10 % 2-этилгексанола	2,52	7,75	20,95
3	30% ТОА+ 10% деканол	-	10,39	31,50
4	30% ТАА+20 % спиртов С8+С10	3,63	11,62	-
5	30% ТАА+30 % спиртов С8+С10	4,43	13,96	-
6	30% ТАА+50 % спиртов С8+С10	6,36	18,05	-
7	30% ТАА+70 % спиртов С8+С10	9,04	21,62	-
8	30% ТАА+30 % 2-октанона	1,96	4,81	8,39
9	30% ТАА+50% 2-октанона	1,38	3,10	4,36
10	30% ТАА+70% 2-октанона	-	2,58	3,44
11	30% ТАА+30% ундеканон	2,78	6,65	16,21
12	30% ТОА+40% ундеканон	2,74	6,23	10,89
13	30% ТАА+50% 2-ундеканона	2,70	5,99	9,71
14	30% ТАА+70% 2-ундеканона	2,64	5,16	8,17

При использовании в качестве модификатора кетонов вязкость смесей триалкиламина оказывается существенно ниже, чем для всех смесей с добавкой спиртов. Причем, если для спиртов при увеличении их концентрации вязкость смесей существенно увеличивается, то для кетонов наблюдается обратная зависимость. Из табл. также следует, что наиболее вязкими оказываются смеси кобальтовых экстрактов. Однако вязкость экстрактов с 2-октаномом, несмотря на то, что они содержали примерно на 20-30% больше кобальта по сравнению с экстрактами, соответствующими смесям №1-3 (Табл.), составила всего 3.44-8,39 спз. Снижение вязкости смесей с кетонами, связано с различными сольватационными эффектами, возникающими при смешении третичного амина с модификаторами. Введение в смесь кетона, являющегося нуклеофильной добавкой, приводит, вероятно, к разрушению полимерной структуры амина, а следовательно, и снижению вязкости смесей.

Более низкая вязкость смесей с 2-октаномом по сравнению со смесями, в которых в качестве модификатора использовали спирты, очевидно, открывает возможность использования для экстракции более концентрированных растворов ТАА. Определение вязкости смесей, содержащих 35-50% и 50% 2-октанона, показало, что во всех случаях вязкость была ниже, чем у 30% по ТАА смесей с добавкой спиртов.

Замена 2-октанона на более вязкий, но практически не растворимый в воде 2-ундеканон, приводит к некоторому увеличению вязкости смесей, однако она и в этом случае не превысила вязкость смесей с алифатическими спиртами.

Таким образом, с учетом высокой экстракционной способности и значительно более низкой вязкости, смеси третичных аминов с кетонами являются эффективными реагентами при проведении анионообменной экстракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шмидт В.С. Экстракция аминами М., «Атомиздат», 1970. 312 с.
2. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Смольков А.А., Железнов В.В. Экстракция металлов алифатическими аминами в присутствии октилового спирта // ЖНХ.1990. т.35. вып. 9., С.2416-2420.
3. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Шумилина Е.В., Каишаева В.Н. Экстракция индия алифатическими аминами в присутствии метилгексилкетона // ЖНХ 1989. Т.34. В.9.-С.2280-2283.
4. Дьякова Л.В., Касиков А.Г., Кадырова Г.И. Влияние природы и концентрации модификатора на экстракцию кобальта(II) из хлоридных растворов триоктилламином // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 11. С. 1884-1887.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СОРБЕНТА МЫШЬЯКА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ $Mg(OH)_2$ И ВОДНОГО РАСТВОРА $FeCl_3$

Катунина А.И., Исупов В.П., Шацкая С.С., Люткова А.Н.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

e-mail: anya_katunina@mail.ru

Ключевые слова: гидроксид магния (брусит), хлорное железо, механохимическое взаимодействие, гибридные сорбирующие материалы, сорбенты мышьяка.

Среди микроэлементов-экотоксикантов наибольшую опасность для живых организмов представляют мышьяк ($As(III)$), содержащийся в грунте и сточных водах и имеющий низкие значения ПДК (2,0 мг/кг для почв, 0,01 мг/л для воды). Одним из перспективных методов защиты и очистки природных водоемов и стоков от загрязнения является применение геохимических барьеров. Для создания искусственных геохимических барьеров необходимо использовать материалы с высокими сорбционными характеристиками и низкой стоимостью. В качестве таких материалов для создания геохимических барьеров можно использовать природный и технический гидроксид магния. Однако существенным недостатком указанного сорбента является невысокая прочность сорбционного комплекса с ионами AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} . Для увеличения прочности сорбционного комплекса предлагается использовать химически модифицированный гидроксид магния, образующийся при механохимической обработке смеси гидроксида магния и соли железа.

Целью данной работы является разработка нового, малоотходного метода синтеза двухфазного сорбента, состоящего из слоистого двойного гидроксида $Mg-Fe$ СДГ и оксида-гидроксида железа, оценка возможности его применения к сорбции $As(III)$ из растворов.

Синтез сорбента осуществляли путем механохимической активации смеси, содержащей в первом случае гидроксид магния и водный раствор хлорида железа (III), во втором случае природный брусит Кульдурского месторождения и водный раствор хлорида железа (III) в необходимых соотношениях Mg/Fe . Синтез сорбента проводили в лабораторной шаровой мельнице на воздухе, в керамическом барабане вместимостью 500 мл в течение одного часа. Для активации использовали керамические шары диаметром от 10 до 30 мм с общей массой 500 г.

Полученные вещества исследовали методами РФА, ИК – спектроскопии, термического анализа. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре D8 Advance с использованием CuK_α излучения, диапазон съемки $2\theta = 5 - 70^\circ$ со скоростью $2^\circ/\text{мин}$. ИК-спектры снимали на спектрометре «Инфралюм-801» (Россия) в таблетках KBr. Термический анализ осуществляли с использованием модифицированного варианта дериватографа системы Паулик, нагрев образцов массой 200 мг проводили на воздухе в корундовых тиглях в температурном интервале $10 \div 800^\circ\text{C}$, со скоростью $10^\circ/\text{мин}$.

Сорбционные свойства полученных образцов были изучены по отношению к водным растворам As(III) при $\text{pH}=7$, в течение суток, с концентрацией мышьяка 3 и 5 мг/л и отношению ж: т = 1000:1. Остаточное содержание As(III) в растворе определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме (ИСП-МС) на приборе Agilent 7500a

Впервые показано, что механохимическое взаимодействие гидроксида магния с водным раствором хлорида железа (3+) в лабораторной шаровой мельнице приводит к образованию сорбента, состоящего из смеси Mg-Fe СДГ и оксида-гидроксида железа в форме акаганеита.

При минимальном мольном соотношении реагентов Mg/Fe (1,5:1) образуется монофазный оксид-гидроксид железа в форме акаганеита. При увеличении мольного соотношения Mg/Fe (1,75:1, 2:1, 2,5:1) образуется смесь, состоящая из слоистого двойного гидроксида. При высоких мольных соотношениях Mg/Fe (3:1, 4:1) образуется монофазный слоистый двойной гидроксид. Предварительное диспергирование $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в H_2O приводит к резкому увеличению скорости взаимодействия между $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и водным раствором FeCl_3 и позволяет синтезировать сорбент без примеси исходного гидроксида магния.

На основании полученных данных определены условия механохимического синтеза сорбента при использовании природного брусита и водного раствора хлорида железа, позволяющего получить практически монофазный продукт без существенного содержания исходного брусита.

Образующийся сорбенты имеют низкую удельную поверхность (от 0,05 до $2 \text{ м}^2/\text{г}$), которая возрастает с увеличением мольного соотношения Mg/Fe в исходной смеси.

Полученные сорбенты обладают высокой сорбционной емкостью ($> 5 \text{ мг/г}$), позволяющей уменьшать концентрацию As(III) из модельных растворов 3-5 мг/л до уровня ниже ПДК (0,01 мг/л).

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ

Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.

*Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
301665 Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д.8
e-mail: nphk@mail.ru, Elena-Golubina@mail.ru*

Ключевые слова: извлечение, интенсификация, колебания механические, слой межфазный, экстракция.

Обычно экстракцию проводят в эмульсионном режиме, используя перемешивающие устройства или пульсаторы, при этом достигается развитая межфазная поверхность и высокая скорость извлечения. Недостаток такого оформления заключается в дополнительном расходе энергии, затрачиваемой на диспергирование и последующее разделение эмульсии нередко весьма устойчивой. Вместе с тем известно, что основное сопротивление при экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) растворами ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) создают формирующиеся конденсированные межфазные пленки, блокирующие поверхность раздела и снижающие извлечение РЗЭ. Поэтому более эффективным представляется проведение экстракции в двухслойной системе, при этом для интенсификации переноса через межфазный слой подвод необходимой энергии следует осуществлять локально, не затрачивая энергию на перемешивание объемов фаз.

Цель работы – оценка влияния локального колебательного воздействия в межфазном слое экстракционной системы на извлечение РЗЭ.

Экспериментальная установка представляла собой ячейку цилиндрической формы и двумя замкнутыми контурами, содержащими водную и органическую фазы, жидкости в которых перекачивались насосами с объемным расходом 1,5 мл/мин (водный раствор перистальтическим насосом, органический раствор – специально изготовленным из нержавеющей стали центробежным насосом). Все соединения контура органической фазы, включая трубопроводы, выполнены из фторопласта. Через 2 часа опыт пре-

кращали, фазы разделяли и фотоколлометрически определяли содержание РЗЭ в водной и органической фазах. Эксперименты по влиянию механических колебаний проводили на той же установке. До начала опыта на межфазную поверхность органическая фаза/водная фаза устанавливали виброэлемент, приводимый в движение вибратором, питаемым от генератора низкочастотных сигналов синусоидальной формы. Вибратор представлял собой высокочастотную электродинамическую головку с жестко закрепленным в центре диффузора стержнем из нержавеющей стали, завершающийся вибрирующим элементом в виде треугольной призмы. Важной особенностью конструкции вибрирующего элемента является возможность создания поперечного колебательного смещения частиц, которое способно трансформироваться в однонаправленное движение, увеличивая тем самым конвективный перенос макроскопически малых элементов жидкости.

Влияние локального подвода энергии в виде механических колебаний оказалось незначительным в случае экстракции Pr(III) растворами Д2ЭГФК в гептане или Ho(III) растворами Д2ЭГФК в тетрахлорметане. Опыт показывает, что за 2 ч. извлечение Pr(III) в органическую фазу составляет $14,8 \pm 1,0$ %, если колебательное воздействие на межфазный слой не оказывается, и $17,0 \pm 0,9$ %, если оказывается. В аналогичных условиях при экстракции Ho(III) растворами Д2ЭГФК в тетрахлорметане извлечение за 2 ч. возрастает от $7,3 \pm 0,05$ % до $9,6 \pm 0,8$ %. Скорость извлечения удастся увеличить на 20-30 %. Это связано с гелеобразными свойствами межфазных образований, их высокой эластичностью. При большей доли кристалличности в межфазных образованиях (экстракция Ho(III) или Yb(III) растворами Д2ЭГФК в гептане) извлечение за 2 ч. возрастает от $11,3 \pm 0,8$ % до $21,6 \pm 1,0$ % и от $12,2 \pm 1,0$ % до $25,8 \pm 1,1$ %, соответственно. Колебательное движение вибрирующего элемента приводит к частичному разрушению межфазной пленки. Кроме того, движущиеся потоки жидкости могут частично увлекать межфазные образования из межфазного слоя в органическую фазу. Это приводит к увеличению степени обновления поверхности и, как следствие, к повышению извлечения РЗЭ за определенное время.

ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Колесников В.А., Губин А.Ф., Кондратьева Е.С.

*РХТУ Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл. 9,
e-mail: kondratevaes@gmail.com*

Травящая способность медно-аммиачных растворов для травления меди широко используется в технологиях производства плат печатного монтажа.

Обычно технологический процесс ведут при 40°C до тех пор пока не происходит накопление в растворе травления ионов меди (II) до концентраций 110 – 150 г/л, после чего скорость травления уменьшается и раствор необходимо утилизировать. Однако эта процедура весьма трудоемка и экологически небезопасна.

Поэтому все большее распространение приобретают регенерационные схемы, использование которых продлевает срок эксплуатации растворов.

Химическую суть способа можно проиллюстрировать следующими уравнениями реакций.

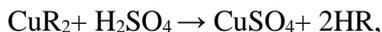
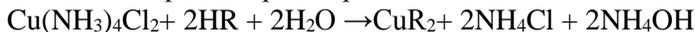
Травление печатных плат:



Образовавшийся комплекс одновалентной меди достаточно быстро окисляется кислородом, образуя результирующее медно-аммиачное соединение двухвалентной меди:



Уравнения экстракции/реэкстракции:



где HR – органический экстрагент

Электролиз: Катод: $\text{CuSO}_4 + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}_{\text{кат.}}^0 + \text{SO}_4^{2-}$

Анод: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$

Предложена технология регенерации медно-аммиачных растворов травления, принцип действия которой представлен на рисунке 1.

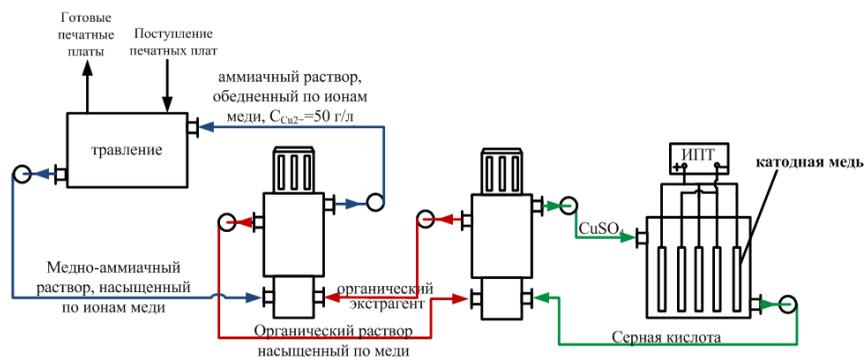


Рис. 1. Принципиальная схема процесса регенерации раствора травления меди

В соответствии с принятыми техническими решениями и технологической схемой процесса медно-аммиачный раствор травления приходит во взаимодействие с органической фазой, в результате чего она насыщается медью, а обедненный медью травитель возвращается на повторное травление печатных плат. Органический раствор далее поступает на рекстракцию, где в ходе взаимодействия с раствором серной кислоты обедняется по ионам меди, таким образом органическая фаза постоянно циркулирует между растворами травления и рекстракции.

Сернокислый медьсодержащий рекстрагирующий раствор направляется на электролиз. В электролизере применены свинцовые аноды и медные катоды на которых наращивается извлекаемая медь. Электролизный блок рассчитан для электровыделения до 2 кг меди в час. Обедненный по ионам меди рекстрагирующий раствор поступает на повторное использование.

Таким образом, обеспечена замкнутость всех стадий технологического процесса и обеспечено постоянство состава травителя, что необходимо для производства плат высокого качества.

Как показал опыт, принципиальное значение для успешной реализации способа экстракционно-электрохимической регенерации медно-аммиачных растворов имеет выбор используемого экстрагента.

В приведенной технологии был использован разработанный в РХТУ им. Д.И. Менделеева экстрагент ДХ-510А в парафине. Было проведено его сравнение с зарубежными аналогами, предлагаемы-

ми для рассматриваемого процесса [1]. Отмечено, что экстрагент ДХ-510А отличается селективностью по отношению к ионам меди и обладает высокими показателями скоростей достижения экстракционного и реэкстракционного равновесия, которые не превышают одной минуты. Данное обстоятельство позволило использовать в технологии регенерации медно-аммиачных растворов аппараты центробежного типа, которые характеризуются высокой производительностью, а за счет использования центробежных сил достигается быстрое и практически полное разделение фаз. Кроме того, применение аппаратов центробежного типа позволяет минимизировать количество используемого экстрагента [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.577.21.0174 от 27 октября 2015 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чекмарев А.М., Кондратьева Е.С., Колесников В.А., Губин А.Ф. Исследования по выбору экстрагента для извлечения ионов меди (II) // Доклады академии наук, 2015, том 464, № 1, с. 44-46
2. Kuznetsov G.I., Pushkov A.A., Kosogorov A.V. Industrial application of centrek centrifugal extractors // Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC). Johannesburg, 2002. P. 1322.

**НАНОПОРИСТЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СОЕДИНЕНИЯМИ Sb(V)
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦЕЗИЯ, РУБИДИЯ
И СТРОНЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ**

**Левченко Л.М., Сукачева И.А., Керженцева В.Е., Коваленко К.А.,
Бейзель Н.Ф., Сапрыкин А.И., Заксас Н.П.**

*ФГУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090,
e-mail: luda@niic.nsc.ru*

Ключевые слова: адсорбция, модифицированные нанопористые углеродные сорбенты, стронций, рубидий и цезий.

Углеродные материалы широко применяются в процессах адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования металлов из различных сред в химической технологии.

Постоянно возрастает роль адсорбентов в решении экологических проблем при очистке питьевой воды, жидких радиоактивных отходов, промышленных и коммунальных стоков, нейтрализации вредных соединений в отходящих газах промышленных предприятий.

В настоящее время актуальной является задача создания высокоселективных сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от долгоживущих радионуклидов, поскольку основным фактором является большой объем жидких радиоактивных отходов и создание технологий обезвреживания ЖРО, которое направлено в первую очередь на сокращение объема ЖРО и обеспечения надежной фиксации радионуклидов в твердой фазе, что является необходимым условием повышения безопасности эксплуатации объектов атомной энергетики.

Создание селективных сорбентов, в частности на углеродной основе, связано с получением гидрофильной поверхности и введением комплексообразующих добавок. Для повышения селективности углеродных материалов к ионам тяжелых либо щелочных металлов нами был предложен способ модифицирования углеродной поверхности окислением и введением соединений сурьмы(V). Выбор в качестве модифицирующего реагента гидролизованных соединений сурьмы(V) объясняется образованием труднорастворимых соединений щелочных металлов. Прочность поверхностных

комплексов такова, что некоторые модифицированные Sb(V) окисленные углеродные материалы могут быть использованы для очистки концентрированных растворов LiOH и LiCl от примесей натрия и кальция [1].

В качестве матрицы для получения сорбентов использовали нанопористый углеродный материал, представляющий собой синтетический композиционный углерод-углеродный материал марки «Техносорб» ТУ-038 41538-94 (УМ) со следующими характеристиками: насыпная плотность $\rho^r = 0,58 \text{ г/см}^3$, пикнометрическая плотность $\rho = 2,02 \text{ г/см}^3$, суммарный объем пор $\Sigma V_{\text{пор}} = 1,1 \text{ см}^3/\text{г}$, $A_{\text{БЭТ}} = 303 \pm 15 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц 1 мм, сумма примесей на уровне 620,32 ppm. УМ далее окисляли 30% раствором пероксида водорода при 70°C в течение 2-х часов в соотношении Т:Ж = 1:10, отфильтровывали и доводили при 80°C до постоянного веса. Полученную углеродную матрицу (НУМС₇₀₋₃₀) использовали для проведения процесса модифицирования сурьмяной кислотой, в зависимости от способа ее получения.

По первому способу, процесс модифицирования углеродной поверхности осуществляли путем адсорбции SbCl₅ с последующим гидролизом адсорбированных соединений водой. Синтез SbCl₅ проводили согласно [2]. При хлорировании металлической сурьмы образуется в зависимости от температуры и скорости пропускания хлора SbCl₃, а затем SbCl₅. Реакция протекает согласно уравнению (1).



Хлор получали путем реакции окисления соляной кислоты перманганатом калия, очищали и осушали, пропуская его через гидрозатвор и концентрированную серную кислоту. Жидкий пентахлорид сурьмы собирали в специальную склянку с притертой пробкой. Процесс модифицирования НУМС₇₀₋₃₀ проводили следующим образом: в конические колбы на 50 см³ помещали навески 23,0 г НУМС₇₀₋₃₀, затем добавляли по 23, г SbCl₅, после чего перемешивали и выдерживали в течение 24 часов. Полученные образцы НУМС₇₀₋₃₀ + SbCl₅ промывали большим количеством дистиллированной воды (2,5 л) до pH=6, согласно реакции 2, затем высушивали при температуре 100°C в течение 4-5 часов. Получено 27,8 г сорбента НУМС-Sb(1), с содержанием сурьмы по данным АЭС = 16%.

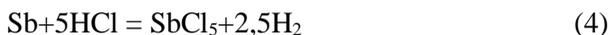


По способу 2 модифицирование углеродной матрицы проводили раствором антимонитом калия, который синтезировали по реакции (3) при температуре 50°C.



20 г НУМС₇₀₋₃₀ насыщали раствором $KSbO_3$ и выдерживали 24 часа. Далее добавляли 10 мл $HCl_{\text{конц}}$, хорошо перемешивали, добавляли $H_2O_{\text{дисс}}$, перемешивали и отфильтровывали. Промыли несколько раз порциями дистиллированной воды, затем высушили при температуре 100°C в течение 4-5 часов. Получен НУМС-Sb(2) = 31,2 г с содержанием Sb = 9,4%.

По способу 3 модифицирование углеродной матрицы осуществляли сурьмяной кислотой, синтез которой осуществляли по реакции (4).



Навеска 12,6 г металлической Sb растиралась до мелкодисперсного порошка, затем добавлено 50 мл $HCl_{\text{кон}}$ и смесь нагревалась до 80-90°C, затем по каплям добавляли $HNO_3(\text{кон})$ до полного растворения сурьмы. Раствор сурьмяной кислоты 30 мл добавлен к 25,05 г НУМС₇₀₋₃₀ и смесь выдерживали 24 часа. После чего смесь промыта дистиллированной водой до прозрачного фильтрата и высушена при температуре 100°C в течение 4-5 часов. Получено 26,9 г НУМС-Sb(3) с содержанием сурьмы 11%.

Процесс сорбции цезия, стронция и рубидия проводили в статическом режиме на полученных сорбентах НУМС-Sb(1) НУМС-Sb(2) НУМС-Sb(3) из модельных растворов $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $RbCl$, $CsCl$. Содержание металла в растворе составляло 500 мг/л. Навески 0,5 г сорбентов и заливали 50 мл растворами хлорида соответствующего металла. Время сорбции 24 часа. После фильтрации сорбента в растворе методом АЭС определяли концентрацию металлов. Статическую емкость определяли по следующему соотношению $CE, \text{ мг/г} = (C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) V_{\text{р-ра}} / g$. В таблице 1 приведены величины статической емкости по рубидию, цезию и стронцию на сорбентах НУМС-Sb(1) НУМС-Sb(2) НУМС-Sb(3).

Таблица 1. Величины статической емкости стронция, рубидия и цезия

Извлекаемый металл	Сорбент	$C_{нач}$, мг/мл	$C_{кон}$, мг/мл	Статическая емкость, мг/г
Стронций	НУМС-Sb(1)	0,57	0,31	24,6±0,3
	НУМС-Sb(2)	0,57	0,28	27,2±0,7
	НУМС-Sb(3)	0,57	0,52	4,9±0
Рубидий	НУМС-Sb(1)	0,48	0,26	22,8±0,9
	НУМС-Sb(2)	0,48	0,36	15,9±4,0
	НУМС-Sb(3)	0,48	0,49	-
Цезий	НУМС-Sb(1)	0,48	0,32	14,7±0,7
	НУМС-Sb(2)	0,48	0,25	19,2±3,8
	НУМС-Sb(3)	0,48	0,52	-

Таким образом, показано, что сорбент НУМС-Sb(2), полученный по способу 2, имеет лучшие емкостные характеристики. Данный сорбент был изучен с применением методов дифракции, термического анализа, ИК -, КР – спектроскопии. На сорбенте НУМС-Sb(2) получены кинетические зависимости, изотермы сорбции и предложен вероятный механизм адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левченко Л.М., Муратов Е.П., Александров А.Б., Степанов В.И., Митькин В.Н., Шавинский Б.М. Разработка и промышленные испытания новых сорбентов для очистки растворов литиевой продукции // Журнал Химия в интересах устойчивого развития. 20. 2012. С.105-109.

2. Левченко Л.М., Шемякина И.В., Мухин В.В., Муратов Е.П. Способ очистки литийсодержащих растворов от ионов натрия и кальция. Патент № 2003113567 пр. 08.05.2003 г.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Ломовский И.О., Ломовский О.И.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, e-mail: Lomovsky@solid.nsc.ru*

Ключевые слова: Механохимия, экстракция, растительное сырье, гиперицин, серотонин.

Растительное сырье – сложная пористая система. При размере частиц значительно больше размера пор процесс экстракции описывается стандартным уравнением экстракции [1]. Одним из наиболее простых методов увеличения скорости экстракции компонентов растительного сырья является уменьшение размера частиц.

При уменьшении размера частиц растительного сырья до 300 мкм для веществ дальнейшее измельчение не дает значительного результата, так как наибольший вклад в кинетику экстракции начинает вносить не диффузия веществ в жидкости в порах, а диффузия молекул до поры. Дальнейшее уменьшение размера частиц стандартными механическими методами (размолотом) растительного сырья не приносит значительного увеличения скорости экстракции и, зачастую, приводит к разрушению действующих веществ за счет локального перегрева и значительных механических нагрузок [2]. Поэтому целью данной работы являлось исследование физико-химических процессов, протекающих с растительным сырьем при высокоинтенсивном механическом нагружении.

В зависимости от интенсивности, времени и способа обработки можно добиваться различных результатов – проводить как хрупкое измельчение частиц, так и деформировать их, разупорядочивая клеточную стенку. Хрупкое измельчение приводит к образованию механокомпозигов – частиц с повышенной энергией поверхности. После добавления экстрагента к данным частицам образуются локальные области с особыми условиями – пересыщенная концентрация комплексообразователя, рН и т.д. При пластической деформации возможно непосредственное протекание реакций низкомолекулярных соединений, например, реакции нейтрализации.

Комплекс методов механохимической обработки позволяет увеличивать выходы экстракции низкомолекулярных соединений в некоторых случаях в 10-15 раз [3].

Различные ткани растения имеют различный химический состав и, следовательно, разные механические свойства. Во время механической обработки получается найти баланс, когда одни ткани претерпевают разрушение, а другие нет. В таком случае появляется возможности твердофазного разделения порошков и выделения тканей с высоким содержанием действующих веществ. Так в коре облепихи содержится до 2 % серотонина который не доступен для экстракции, после механохимической обработки серотонин легко экстрагируется водой [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксельруд В.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твёрдое тело – жидкость). Л.: «Химия», 1974, 256 с.
2. Lomovsky O., Lomovsky I. Mechanochemically Assisted Extraction // in Enhancing Extraction Processes in the Food Industry, ed. by N. Lebovka, E. Vorobiev, F. Chemat, NY – London: CRC Press, 2011.
3. Lomovskii, A.A. Politov Mechanochemical neutralization of hypericin in *Hypericum perforatum* studied by spectroluminescence // Chemistry of Natural Compounds, Vol. 50, No. 2, May, 2014, p. 247-250.
4. O. Lomovsky, A. Bychkov, I. Lomovsky, Mechanical Pretreatment, in: S.I. Musatto (Ed.), Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery, Elsevier, 2016, pp. 23–55.

ЭКСТРАКЦИЯ СРЕДНЕТЯЖЕЛЫХ РЗЭ СМЕСЯМИ Д2ЭГФК С ТОМАН И ТБФ

**Масленникова Л.С., Бояринцева Е.В., Синегрибова О.А.,
Степанов С.И.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9. e-mail: chao_step@mail.ru*

В работе были использованы следующие экстрагенты:

– ди-2-этилгексил фосфорная кислота (Д2ЭГФК) с содержанием основного вещества 98% и с содержанием основного вещества 83% (остальное – нейтральные примеси, главным образом, пирофосфаты). Последняя была получена из технической Д2ЭГФК очисткой от М2ЭГФК последовательной обработкой раствором аммиака и азотной кислоты;

– нитрат триоктилметил аммония (ТОМАН) с содержанием основного вещества 85% (остальное – гидратная вода);

– три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) марки «хч».

Изучена экстракция Gd, Tb, Dy и Ho из нитратных сред с невысоким содержанием азотной кислоты (0,1 – 0,2 моль/л) в зависимости от порядкового номера, концентрации металла, концентрации высаливателя (NH_4NO_3), суммарной концентрации экстрагентов в смеси и соотношения индивидуальных экстрагентов в смеси.

Ставились задачи выявления наличия синергетного эффекта, определения состава синергетных комплексов, влияния образования смешанных комплексов на селективность экстракционного процесса при разделении среднетяжелых РЗЭ.

Концентрацию РЗЭ в водной фазе (исходной, конечной или ре-экстракте) определяли титрованием раствором трилона Б в присутствии ксиленолового оранжевого, концентрацию индивидуальных РЗЭ при их совместном присутствии в растворе – методом ИСР масс-спектрометрии или, в случае Dy и Ho, – методом электронной спектрометрии.

Зависимость коэффициентов распределения Gd, Tb, Dy и Ho от атомного номера РЗЭ при экстракции в Д2ЭГФК подтвердила наличие тетрадного эффекта.

Во избежание образования гелеобразных соединений Д2ЭГФК с РЗЭ в органической фазе, в большинстве экспериментов в каче-

стве разбавителя использовали толуол.

Экстрагируемость РЗЭ в ТОМАН и ТБФ в условиях низкой кислотности очень мала, повысить коэффициенты распределения можно добавлением высаливателя – NH_4NO_3 , причем умеренное количество нитрата аммония практически не сказывается на экстракции РЗЭ в Д2ЭГФК.

Исследована экстракция индивидуальных Gd, Tb, Dy и Ho изомолярными смесями ТОМАН–Д2ЭГФК (98% Д2ЭГФК в качестве исходной) при общей концентрации экстрагентов 0,5 моль/л. Максимумов на графических зависимостях коэффициента распределения металла от состава смеси, отвечающих появлению синергетного эффекта в результате образования в органической фазе смешанного соединения определенного состава, не обнаружено. Однако установлено, что в интервале сравнимых концентраций экстрагентов происходит увеличение содержания лантаноида в органической фазе по сравнению с аддитивным содержанием, рассчитанным из экспериментов с индивидуальными экстрагентами, на 20–30%. На примере экстракции гадолиния была исследована экстракция изомолярными смесями ТОМАН и технической Д2ЭГФК, очищенной от М2ЭГФК. В этом случае наблюдался явный синергетный эффект при отношении экстрагентов 1:1. Величина синергетного коэффициента составила 2,4. Возможно, примеси алкилпирофосфатов в технической Д2ЭГФК играют роль модификаторов, повышающих растворимость смешанных соединений гадолиния, содержащих и ТОМАН, и Д2ЭГФК, в органической фазе.

При исследовании экстракционной способности смеси Д2ЭГФК и ТБФ по отношению к среднетяжелым РЗЭ в качестве исходной была использована техническая Д2ЭГФК (83%), очищенная от М2ЭГФК. Хотя ее экстракционная способность и селективность в сравнимых условиях несколько хуже, чем в случае использования в качестве исходной 98% Д2ЭГФК, она значительно дешевле. Экстракция индивидуальных Gd, Tb, Dy из нитратных сред при кислотности 0,1 моль/л HNO_3 была исследована методом изомолярных серий. Варьировали концентрацию $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (0,25; 0,50 и 1,0 моль/л) и концентрацию суммы экстрагентов (0,50 и 1,0 моль/л). Оказалось, что появление синергетного эффекта наблюдается при суммарной концентрации экстрагента 1,0 моль/л и концентрации

Д2ЭГФК в органической фазе 0,7 – 0,9 моль/л. В этих условиях содержание гадолиния в органической фазе увеличивается по отношению к аддитивной величине на 74%, тербия – на 65%, диспрозия – на 51%. Максимальная экстрагируемость изученных лантаноидов при совместном присутствии наблюдалась также при суммарной концентрации экстрагента 1,0 моль/л и концентрации Д2ЭГФК в органической фазе 0,8 – 0,9 моль/л.

Для установления состава экстрагируемых комплексов на примере гадолиния была получена изотерма экстракции в широком интервале концентраций (до 350 г/л) в смесь экстрагентов 0,9 моль/л Д2ЭГФК и 0,1 моль/л ТБФ и проведено математическое моделирование изотермы экстракции с помощью программы «EXTREQ-2». Наилучшее совпадение теоретической и экспериментальной изотерм наблюдалось при допущении экстракции следующих комплексов: $Gd[(C_8H_{17})_2PO_4]_3$, $Gd(NO_3)_3 \cdot (C_4H_9)_3PO_4$ и $Gd[(C_8H_{17})_2PO_4]_3 \cdot (C_4H_9)_3PO_4$.

Коэффициенты разделения РЗЭ, рассчитанные как отношение коэффициентов распределения, полученных при экстракции индивидуальных РЗЭ, ниже, чем коэффициенты разделения при совместном присутствии РЗЭ в исходном растворе. Селективность экстракции зависит также от общей концентрации металла и соотношения концентраций отдельных РЗЭ при их совместном присутствии. Селективность экстракции в смесь Д2ЭГФК с ТБФ выше, чем экстракции в смесь Д2ЭГФК с ТОМАН. Например, при относительном содержании в исходном растворе 68% Gd, 5,7% Tb и 28,3% Dy экстракция смесью 0,8 моль/л Д2ЭГФК + 0,2 моль/л ТБФ происходила со следующими значениями коэффициентов разделения:

	$S_{Dy/Gd}$	$S_{Dy/Tb}$	$S_{Tb/Gd}$
Исх. $\Sigma_{РЗЭ} = 0,5$ моль/л	5,3	2,3	2,3
Исх. $\Sigma_{РЗЭ} = 1,0$ моль/л	3,9	1,7	3,5

Результаты исследования показывают, что для достаточно эффективного разделения РЗЭ среднетяжелой группы можно использовать техническую Д2ЭГФК после очистки от М2ЭГФК и добавления небольшого количества ТБФ.

РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ НИТРАТА УРАНИЛА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ

Нехаевский С.Ю., Очкин А.В., Меркушкин А.О.

РХТУ имени Д.И. Менделеева,

Москва, 125047, Мясуская пл. 9 1301796.mail.ru; ochkinHYPERLINK

«mailto:ochkin@rctu.ru»@HYPERLINK «mailto:ochkin@rctu.ru»rctuHYPERLINK

«mailto:ochkin@rctu.ru».HYPERLINK «mailto:ochkin@rctu.ru»ru

Ключевые слова: нитрат уранила, азотная кислота, термодинамические активности, смешанные растворы.

Переработка отработавшего топлива ядерных реакторов проводится с помощью ПУРЕКС-процесса с использованием экстракции три-н-бутилфосфатом из углеводородного разбавителя. Органическая фаза с точки зрения термодинамики может рассматриваться как пятикомпонентная система $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -ТБФ-разбавитель. Для расчета равновесия в этой системе необходимо определять активности кислоты и нитрата уранила в трехкомпонентных смесях $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Активности кислоты по давлению паров были найдены в [1]. Теория таких систем с использованием уравнения Питцера предложена в [2]. По экспериментальным данным и по расчетам для двух значений констант в уравнениях Питцера вычислены три значения активности кислоты и среднее значение a_{2m} .

Метод расчета равновесия в аналогичных тройных системах был предложен Микулиным [3] с использованием правила Здановского

$$m_1/m_1^* + m_2/m_2^* = 1 \quad (1)$$

где m_1 и m_2 – молярности электролитов 1 и 2 в смешанном растворе с активностью воды a_w , m_1^* и m_2^* – их же молярности в их чистых растворах при той a_w . Активности в смешанных растворах находятся по уравнениям

$$\gamma_1 = v_1 \cdot \gamma_1^* \cdot m_1^* / (v_1 \cdot m_1 + v_2 \cdot m_2) \quad (2a)$$

$$\gamma_2 = v_2 \cdot \gamma_2^* \cdot m_2^* / (v_1 \cdot m_1 + v_2 \cdot m_2) \quad (2б)$$

где v_i – число ионов, на которые диссоциирует в растворе электролит. В применении к рассматриваемым смесям: $v_1 = 2$ для азотной кислоты и $v_1 = 3$ для нитрата уранила.

Расчет по уравнениям (2a) и (2б) с использованием литературных данных для систем, описанных в [1], позволил определить альтернативное значение активности кислоты [4].

Кроме того, были определены активности кислоты по данному методу в 121 смешанном растворе.

В результате проведенных расчетов удалось решить три задачи:

1. По результатам экспериментальных данных и расчетов по уравнениям Питцера определены средние значения активности кислоты a_{2m} , которые могут быть рекомендованы для расчетов в смешанных растворах.

2. Средние значения a_{2m} сравнены с величинами a_{ac} , полученными для тех же концентраций нитрата уранила и кислоты, вычисленными по правилу Здановского. Средние квадратичные относительные отклонения двух величин составили 3,3%.

3. Для различных концентраций нитрата уранила в 121 смешанном растворе были вычислены средние ионные коэффициенты активности γ_U для различных концентраций кислоты с использованием правила Здановского. По этим значениям найдено уравнение для расчета γ_U в смешанных растворах, которые могут быть использованы при расчете экстракционного равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davis W., Lawson P.S., de Bruin H.J., Mrochek J. J. Physical. Chem. 1965. V. 69. P.1904.
2. Yu Yang-Xin et al. J. Radioanal. Nuclear Chem. 2001. V.245. P. 581.
3. Микულიн Г.И., Вознесенская И.Е. В кн. "Вопросы физической химии растворов электролитов". Под ред. Г.И.Микულიна. Л.: – Химия, 1968. С. 304.
4. Очкин А.В., Меркушкин А.О., Нехаевский С.Ю., Тюпина Е.А. Расчет активности уранил нитрата и азотной кислоты в системе $H_2O-HNO_3-UO_2(NO_3)_2$ -ТБФ-разбавитель с использованием правила Здановского. Радиохимия. 2016. Т. 58, в печати.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА****Никитина Над. В., Казаринов И. А., Никитина Нат. В.**

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83, корп. 1,
e-mail: nikitinanadia2610@ya.ru*

Ключевые слова: сорбенты, бентонит, метод «соосаждения», сорбция арсенат, селенит-анионов, очистка воды.

Использование сорбентов для извлечения из воды различных загрязнителей является одним из эффективных методов очистки водных сред [1]. Возрастающие требования к качеству процессов водоочистки делают актуальным поиск новых более экологичных и экономичных методов. Сорбционные процессы с использованием природных минеральных сорбентов всё больше находят применение в связи с возможностью их использования в процессах водоочистки вследствие их низкой стоимости и, в то же время, относительно высокой сорбционной емкостью [2].

Объектами исследования являлись разработанные нами сорбенты на основе природного бентонита Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан), модифицированные полигидроксокомплексами алюминия и железа (III) и циркония (VI) методом «соосаждения» образцы Fe_МБ, Al_МБ, Zr_МБ).

Таблица 1. Изменение удельной площади поверхности модифицированных сорбентов на основе природного бентонита

Наименование образца	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$, м ² /г
Исходный бентонит	51
Fe_МБ	172
Al_МБ	86
Zr_МБ	109
Fe_МБО	104
Al_МБО	67
Fe_МБГО	101
Al_МБГО	62

Гранулирование пластической массы осуществлялось методом экструзии или вихревой накатки. В качестве термической обработки используют высокотемпературный отжиг гранул при 600°C в инертной атмосфере (образцы Fe_МБГО, Al_МБГО).

При изучении пористой структуры модифицированных сорбентов было установлено увеличение числа микро- и мезопор, и уменьшение числа макропор в сравнении с исходным бентонитом. Большая часть пор всех модифицированных образцов приходится на поры размером 1.5-8.0 нм.

На данных сорбентах были получены изотермы сорбции для арсенат-, селенит-анионов. Изотермы были отнесены к изотермам типа Ленгмюра. Обработка полученных изотерм позволила определить величину предельной сорбционной емкости.

Таблица 2. Значения предельной сорбционной емкости для исследуемых сорбентов по отношению к арсенат- и селенит-анионам

Наименование образца	Величина предельной сорбции, мг/г	
	арсенат-анион	селенит-анион
Исходный бентонит	3.3	2.0
Fe_МБ	21.3	17.3
Al_МБ	17.6	17.0
Zr_МБ	15.0	7.9
Fe_МБО	6.7	4.5
Al_МБО	8.4	9.1

Таблица 3. Величина предельной сорбции ионов никеля (II) и арсенат-анионов на тестируемых разработанных и фирменных сорбентах

Образец сорбента	Предельные сорбции тестируемых ионов, мг/г	
	никель (II)	арсенат-анион
Al_МБ (ООО «СорбиТех»)	15.8	12.1
Fe_МБ (ООО «СорбиТех»)	10.5	6.7
Al_МБГО (ООО «СорбиТех»)	-	7.7
Fe_МБГО (ООО «СорбиТех»)	-	5.9
Birm (Inv. Com., USA)	5.3	6.2
«МЖФ» («Альянс Нева»)	3.6	5.2
«КГФМ-7» (ООО «Экосервис»)	2.7	3.2
«КГНС-1» (ООО НПП «Лисскон»)	3.7	3.8

Проведена оценка эффективности разработанных сорбентов на основе природного бентонита в сравнении с лучшими образцами отечественных и зарубежных фирм: «Birm» (Inversand Company, USA), «МЖФ» («Альянс-Нева», г. Санкт-Петербург), «КФГМ-7» (ООО «Экосервис», г. Смоленск), «КГНС-1» (ООО НПП «Лисскон», г. Саратов).

Анализ полученных результатов показывает, что разрабатываемые сорбенты на основе бентонита в среднем в 2 раза превышают характеристики тестируемых фирменных сорбентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в сфере научной деятельности (государственное задание № 2014/203, код проекта 1255).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартемьянова И.В., Мосолков А.Ю., Плотников Е.В., Воронова О.А., Журавков С.П., Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И. Исследование свойств наноструктурного адсорбента [Электронный ресурс] // Интернет-журнал «Мир науки». 2015, №2 <http://mir-nauki.com/PDF/25TMN215.pdf> (доступ свободный).

2. Бузаева М.В., Письменко В.Т., Климов Е.С. Очистка поверхностных вод с помощью природных сорбентов // Естественные и технические науки. 2010, № 1 С. 115–116.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Папкова М.В., Конькова Т.В., Михайличенко А.И.

*Российский химико-технологический университет
имени Д.И.Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9.
e-mail: masshka1@gmail.com*

Ключевые слова: РЗЭ, экстракционная фосфорная кислота, ионный обмен.

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), получаемая серно-кислотной экстракцией апатита, является одним из перспективных источников редкоземельных металлов (РЗМ). Проведенные ранее исследования показали, что использование сернокислотного катионита КУ-2 наиболее простое и рациональное решение при сорбционном извлечении РЗМ из ЭФК. Однако промышленная ЭФК наряду с РЗМ содержит суммарно до 15 мас.% примесей, таких как Fe, Al, Ti, Ca и другие. В свою очередь, наличие примеси кальция способно существенно ухудшить качество получаемого РЗМ-концентрата и привести к «загипсовыванию» ионита. В данной работе рассмотрена потенциальная возможность получения РЗМ-концентрата без примеси кальция, изучена сорбция РЗМ и других примесных компонентов сульфокатионитом КУ-2 и их десорбция растворами нитрата аммония.

Эксперименты проводились в динамическом режиме в ионообменной колонке с внутренним диаметром 1,7 см, при этом слой катионитов во всех случаях составлял 6,5 см, объем – 15 см³. Скорость пропускания раствора – 0,7 см³/(см²*мин). Состав исследуемого модельного раствора коррелировался с составом промышленной ЭФК и представлен в таблице 1. Содержание Р₂O₅ составляло 32 мас.%. В работе использовались сильнокислотный катионит КУ-2 отечественного производства (СОЕ = 4,48 ммоль/г) и макропористая иминодиуксусная смола ZG D850 фирмы Hydro-lite (СОЕ = 3,51 ммоль/г). Десорбцию проводили раствором нитрата аммония концентрацией 300 г/л. Концентрацию РЗЭ (La, Yb, Y), Ca, Al, Fe в их смеси определяли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (XSERIES 2 ICP-MS) по стандартным методикам на приборе в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Таблица 1. Содержание ионов металлов в исходном растворе фосфорной кислоты

КОМПОНЕНТ	La	Yb	Y	Fe	Al	Ca
мг/л	675.3	55.9	138.5	622.5	1688.5	985.5

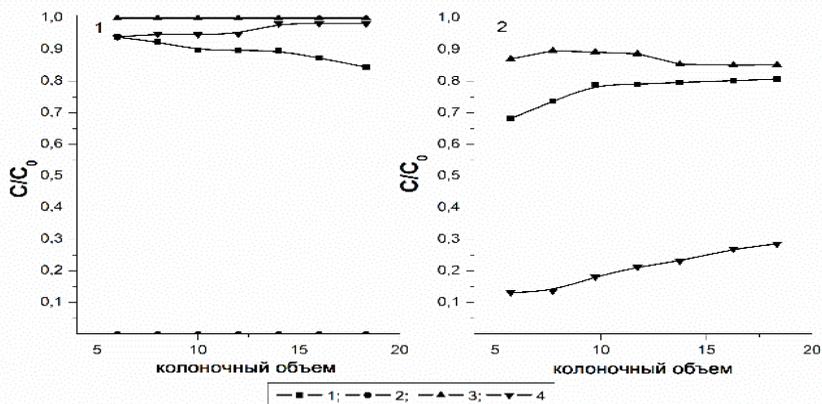


Рис. 1. Выходные кривые сорбции 1-алюминия, 2-кальция, 3-железа, 4-суммы РЗЭ (La, Yb, Y) на ионитах 1 – ZG D850, 2 – КУ-2

Как видно из рисунка 1 (1), при пропускании 20 колоночных объемов раствора через смолу марки ZG D850 степень извлечения кальция составила $\sim 88.9\%$. Выходные кривые сорбции РЗЭ, алюминия и железа близки между собой, а степень извлечения РЗЭ, Al, Fe составила 6.8, 11.4 и 2.1 % соответственно. Результаты свидетельствуют, что аминокислотная смола марки ZG D850 практически индифферентна к данным компонентам и они слабо ею удерживаются. По выходной кривой сорбции кальция можно сделать предположение, что при пропускании первых порций раствора первоначально происходит сорбция фосфат-ионов, а затем их взаимодействие с ионами кальция. При этом 20 колоночных объемов недостаточно для проскока кальция.

При последующем пропускании раствора через сульфокатионит марки КУ-2 (рис. 1 (2)) количество сорбированных катионитов РЗЭ из 300 мл раствора на 1 см^3 смолы составило $0.013 \text{ мг-экв/см}^3$, сорбция РЗЭ – 81.8 %, при этом смола марки КУ-2 оказалась заполнена всеми компонентами раствора на 14.98 %, а РЗЭ – 1.58 %.

При сравнении полученных данных и выходных кривых сорбции РЗЭ на сульфокатионите КУ-2 в случае с использованием предварительной очистки раствора фосфорной кислоты от кальция и без нее, видно, что предварительная очистка раствора от кальция с помощью иминодиуксусной смолы марки ZG D850 не ухудшает последующее сорбционное извлечение РЗЭ из фосфорной кислоты сульфокатионитом КУ-2, из чего можно сделать вывод, что кальций не является мешающим компонентом при сорбционном извлечении РЗМ, а его удаление необходимо для предотвращения «загипсовывания» ионита. Также введение стадии предварительной очистки фосфорной кислоты от Са позволяет извлекать РЗЭ концентрат без примеси кальция.

После сорбции РЗМ, алюминия и железа из модельного раствора фосфорной кислоты реактивной квалификации, катионит, находящейся в колонке, промыли дистиллированной водой и пропустили раствор нитрата аммония объемом 375 мл (25 колоночных объемов).

В табл. 2 представлены основные данные по десорбции РЗМ и других металлов их фазы сульфокатионита КУ-2.

Таблица 2. Характеристики процесса десорбции

	Исходное содержание в т.ф., мг-экв/см ³	Содержание компонентов после десорбции в т.ф., мг-экв/см ³	Степень десорбции, %	Содержание компонентов в растворе после десорбции, мг/л
Al	0,455	0,444	2,4	33,7
Fe	0,038	0,038	0,0	0,0
La	0,050	0,022	56,0	471,0
Yb	0,0011	0,0008	30,5	7,0
Y	0,010	0,008	21,8	22,6
РЗМ	0,061	0,031	51,7	500,6

По данным представленным в таблице видно, что степень десорбции алюминия и железа незначительны по сравнению с десорбцией РЗМ. Но так как Fe, Al и частично РЗМ не десорбируются из фазы катионита, то уменьшается срок его службы и необходимо вводить дополнительную стадию его регенерации.

Полученные данные показывают перспективность извлечения РЗМ из растворов ЭФК.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЕ И ЭЛЕКТРОХРОМНОЕ СТЕКЛО, ПОЛУЧЕННОЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Патрушева Т.Н.¹, Белоусов А.Л.¹, Снежко Н.Ю.¹, Холькин А.И.²

¹Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, e-mail: Россия pat55@mail.ru

²Институт общей и неорганической химии РАН,
Ленинский пр. 31, Москва, Россия, e-mail: kholkin@igic.ras.ru

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, тонкие пленки оксидов металлов.

За последнее время применения прозрачных проводящих пленок (ТСО) растут стремительными темпами. Наиболее прозрачным и востребованным проводящим оксидом является оксид индия-олова In_xSnO_x (ITO). ITO пленки обладают высоким коэффициентом пропускания света в видимой области спектра, хорошей электрической проводимостью, твердостью и химической инертностью. Они могут найти широкое применение в строительной и автомобильной индустрии при условии их получения масштабным малозатратным методом. Пленка ITO отражает инфракрасные лучи, что даёт возможность использовать её в качестве теплозащитного покрытия на оконных стеклах [1].

В настоящее время чрезвычайно востребованным является применение ТСО пленок в качестве прозрачных электродов для электрохромного (ЭХ) стекла. ЭХ-стекло позволяет уменьшить потери тепла, сократить расходы на кондиционирование и освещение, служит альтернативой жалюзи и механическим затемняющим экранам или шторам. Поглощение или отражение света в видимой и в ближней инфракрасной области регулируется приложенным электрическим полем. Динамический контроль солнечного света и инфракрасного излучения может значительно снизить потребление энергии в жарких летних и холодных зимних условиях. ЭХ материалы применяются в автомобильной индустрии для автоматического затемнения зеркал заднего вида автомобиля при различном освещении, поскольку электрохромное стекло обеспечивает видимость даже в затемненном состоянии и тем самым сохраняет визуальный

контакт с внешней средой. ЭХ-стекло имеет относительно высокую стоимость. Для снижения стоимости ЭХ-устройств необходимо разработать малозатратную технологию их производства.

Наличие сырья и затраты на метод изготовления являются важными факторами в изготовлении функциональных материалов. Выбор метода, как правило, связан с учетом оптимального функционирования ТСО тонкой твердой пленки для конкретного использования при сведении к минимуму затрат производства.

Физические и химические свойства получаемых ИТО пленок (удельное сопротивление, оптическое пропускание, поверхностная шероховатость) соответствуют методу нанесения и условиям процессов. Свойства сложнооксидных пленок определяется технологическими факторами, обеспечивающими гомогенность и стехиометрию материала. В частности, смешивание компонентов в растворе с сохранением заданной стехиометрии предусматривает экстракционно-пиролитический метод получения материалов.

В настоящей работе для получения прозрачных проводящих пленок и электрохромного стекла использован экстракционно-пиролитический метод [6]. Приготовленные экстракты индия, олова характеризовались незначительным содержанием примесных элементов на уровне 10^{-5} мг/л и уточненной концентрацией, неизменной при хранении.

Пленки были нанесены накатыванием слоя экстракта на стеклянную подложку. Органические экстракты хорошо смачивают стеклянные подложки и образуют самоорганизующиеся тонкие пленки. После подсушивания подложка со смачивающей пленкой помещалась в печь для пиролиза на воздухе. Пиролиз смачивающей пленки приводит к формированию многочисленных центров кристаллизации оксидных пленок, которые в результате отжига образуют в наноструктурные твердые пленки сложного оксида. Установлено, что раствор плотностью $0,93$ г/см³ обеспечивает сплошную проводящую пленку после пиролиза первого слоя, толщина которого составила 30 нм.

Полученные прозрачные проводящие пленки оксида индия-олова (ИТО) характеризовались прозрачностью в видимом диапазоне на уровне 90-95 %, поглощением в области ИК-спектра и нанокристаллической структурой с диаметром зерен около 6 нм.

Для формирования электрохромного устройства пленка оксида никеля получена на поверхности ИТО-электрода. Полученные пленки NiO имели темный цвет, который интенсифицировался с увеличением толщины пленки. Пропускание пленки NiO толщиной 150 нм (5 слоев) составило 62 %, пленки NiO толщиной 300 нм (10 слоев) – 51 % и пленки NiO толщиной 450 нм (15 слоев) – 41 %. Исходя из этих данных, можно выбрать необходимую степень окрашивания для электрохромного стекла, учитывая при этом степень обесцвечивания пленки при приложении электрического тока. Спектры пропускания ячейки в обесцвеченном и в окрашенном состояниях для 1 и 500 циклов совпали. Согласно потенциометрическим данным циклирование электрохромной ячейки на протяжении первых 500 циклов проходит с кулоновской эффективностью превышающей 98 %, при соизмеримых значениях катодного и анодного тока, и соответственно зарядной и разрядной емкости, что говорит о полной обратимости протекающих процессов. Изменение цвета ЭХУ может быть объяснено переходом оксида никеля из одной фазы в другую. Оксиды никеля нестехиометричны. Нестехиометрия сопровождается изменением цвета от зеленого до черного в связи с существованием Ni(III).

Разработанный метод может быть использован для нанесения функциональных покрытий на большие поверхности, например, на прозрачные поверхности и дверей кабинетов, стекла и витрины зданий. Такие покрытия способствуют энергосбережению и улучшению экологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fortunato E., Ginley D., Hosono H., Paine D. C. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaic // *Materials Research Bulletin*. 2007. Vol. 32, No. 3. P. 242-247.
2. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод получения функциональных оксидных материалов. М. Ком. Книга. 2006. С.249-253.

ЭКСТРАКЦИЯ ТРИПТОФАНА ВОДОРАСТВОРИМЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

Пахомова О.А.¹, Мокшина Н.Я.², Лавлинская М.С.³, Шаталов Г.В.³

¹ *Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина
Елец Липецкой обл., ул. Коммунаров, 28, pakhomchik@mail.ru*

² *ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»
Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 а, moksnad@mail.ru*

³ *Воронежский государственный университет
Воронеж, ул. Университетская, 1, marrry2008@ya.ru*

Ключевые слова: триптофан, водорастворимые полимеры, спектральный анализ.

Потребность в значительных количествах незаменимых аминокислот и общеукрепляющих, оздоровительных, питательных добавок на их основе неуклонно возрастает в связи с их широким применением в биохимии, пищевой и медицинской промышленности и сельском хозяйстве, а также при исследовании растительных и животных тканей. Поиск новых, экологически безопасных и эффективных экстракционных систем для выделения и разделения незаменимых аминокислот является актуальной задачей современной химии.

Известно, что двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров наиболее полно удовлетворяют требованиям, предъявляемым к экстракционным системам.

Высокая экстрагирующая эффективность таких систем позволяет применять их для пробоподготовки широкого круга объектов – лекарственных препаратов сложного состава, пищевых продуктов, кормов, экстрактов биологических жидкостей.

Цель исследования – изучение экстракции триптофана поли-N-винилпирролидоном-3500, установление общих характеристик процесса. ПВП-3500 – аморфный полимер белого цвета, легко растворим в воде, хлороформе, этиловом спирте, практически нерастворим в ароматических углеводородах и кетонах.

Изучена экстракция триптофана из водного раствора сульфата аммония поли-N-винилпирролидоном-3500. Ранее установлено, что в присутствии этого высаливателя достигаются максимальные экстракционные характеристики биологически активных веществ, что обусловлено вытеснением сульфат-ионами воды из гидратного слоя полимера.

Вязкость раствора полимера и скорость расслаивания с растворами солей зависят от молекулярной массы полимера и его концентрации в системе. Концентрация полимера изменялась в интервале 0,05–0,15 г/см³. Предварительные исследования показали, что при увеличении концентрации выше 0,15 г/см³ образуются ассоциаты полимера, при этом освобождается связанная вода, которая переходит в равновесную водно-солевую фазу. В результате равновесное соотношение объемов фаз остается постоянным и коэффициенты распределения аминокислоты с увеличением концентрации полимера свыше 0,15 г/см³ возрастают незначительно. Максимальные экстракционные характеристики триптофана достигаются при концентрации ПВП-3500 0,12 г/см³. При этом степень извлечения триптофана при однократной экстракции в присутствии сульфата аммония достигает 94%.

Разработана методика экстракционного извлечения триптофана с его последующим спектрофотометрическим определением. Навеску аминокислоты фармакопейной чистоты с массой 0,0035 г взвешивали на аналитических весах, помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводили до метки насыщенным раствором высаливателя.

В градуированную пробирку с шлифованными пробками помещали 10 см³ раствора аминокислоты, 4 см³ водного раствора полимера и экстрагировали 10 мин на вибросмесителе. Этого времени достаточно для установления межфазного равновесия. Для ускорения расслаивания системы экстракты центрифугировали при 1500 об/мин в течение 15 мин. Температурный интервал при экстракции устанавливали на уровне 21 ± 1 °С (термостат ТВ-20-ПЗ). Концентрацию триптофана после экстракции рассчитывали на основании данных спектрофотометрического определения при соответствующей длине волны.

Разработанная методика характеризуется экспрессностью (продолжительность анализа 30–40 мин), точностью (относительная погрешность в пределах 7%), экологичностью (отсутствие токсичных и вреднодействующих экстрагентов, «зеленая экстракция»).

**СИНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РЕНИЯ
ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ
НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ И КЕТОНОВ**

Петрова А.М., Касиков А.Г.

ИХТРЭМС КНЦ РАН,

184209, Мурманская обл., г.Апатиты, Академгородок, 26а,

e-mail: Petrova_AM@mail.ru

Ключевые слова: экстракция, рений, третичные амины, алифатические кетоны.

В промышленности для извлечения и концентрирования рения из технологических растворов, как правило, применяют эффективный метод жидкостной экстракции. В качестве экстрагента при этом используют растворы третичных алифатических аминов (ТАА) в керосине с добавлением модификатора класса высокомолекулярных спиртов [1]. Известно [1-5], что в качестве модификатора экстрагента на основе алифатических аминов вместо спиртов могут быть использованы нейтральные электронодонорные О- и Р-содержащие экстрагенты (ТБФ, ТОФО, эфиры, кетоны), причем для таких систем был установлен «синергетический эффект», т.е. неаддитивное увеличение коэффициентов распределения при экстракции некоторых элементов, включая рений [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования экстракции рения(VII) смесями на основе третичных аминов и алифатических кетонов C₈-C₁₁ (2-октанон, 2-ундеканон) из серно- и азотнокислых растворов.

Установлено, что замена спирта на кетоны заметно увеличивает коэффициенты распределения рения при экстракции из серно-кислых растворов (в 5-15 раз в зависимости от кислотности), а из азотнокислых растворов – незначительно (в 1.2-1.5 раза), причем лучшие результаты получены при использовании 2-октанона.

Изучение показателей вязкости экстрагентов, содержащих кетоны и спирты, показало, что замена традиционного модификатора на кетоновый заметно снижает вязкость системы. Кроме того, увеличение концентрации кетона, вплоть до замены разбавителя, также ведет не к возрастанию (как в случае спиртов), а к дополнительному снижению вязкости системы.

Также, в отличие от спиртов, увеличение концентрации кетона в экстрагенте не снижает, а даже несколько повышает коэффициенты распределения рения при экстракции как из серноокислых, так и из азотноокислых растворов. В то же время установлено, что экстракция одной из частых сопутствующих примесей рения в технологических растворах – молибдена, снижается с ростом концентрации кетона, что повышает селективность такого экстрагента.

Изучение экстракционных свойств бинарных смесей ТАА-кетон показало, что за счет более высокой основности экстрагента возможна экстракция рения(VII) в более широкой области кислотности, и даже из слабощелочных растворов $\text{pH} \sim 7-9$.

Таким образом, смеси третичных аминов с кетонами могут быть использованы для экстракции рения в действующих и проектируемых производствах взамен традиционных спиртосодержащих экстрагентов, обеспечивая более высокие показатели экстракции и лучшую гидродинамику процесса, а также упрощение состава органической фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S. Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 109. P. 1-8.
2. Cao Zhan-fang, Zhong Hong, Qiu, Zhao-hui Solvent extraction of rhenium from molybdenum in alkaline solution // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 97. P. 153-157.
3. Ying Xiong, Wei-Jun Shan, Zhen-Ning Lou et al. Synergistic extraction of rhenium(VII) and molybdenum(VI) with mixtures of bis-(3,5-dimethylhexyl-4-methylhexyl) amine and tributylphosphate // J. of Phase Equilibria and Diffusion. 2011. Vol. 32(3). P. 193-197.
4. Yu Shuqiu, Chen Jia Yong (Chia-Yung Chen) Mechanism of synergistic extraction of rhenium(VII) by primary amines and neutral phosphorus esters // Hydrometallurgy. 1985. Vol. 14(1). P. 115-126.
5. *Навтанович М.Л., Лутова Л.С., Хейфец В.Л.* О смешанных растворителях для анионообменных экстрагентов // *Металлургия в никель-кобальтовой промышленности*. Труды Гипроникель, 1972. Вып. 53. С. 128-133.

**ВЛИЯНИЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ
НА СВОЙСТВА МИКРОЭМУЛЬСИИ
ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ В ДЕКАНЕ**

Полякова А.С., Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М.

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9
e-mail: anast.polya@gmail.com*

Ключевые слова: экстрагент-содержащие микроэмульсии, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, наноструктурированные системы.

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые системы с характерным размером капель в единицы нанометров, состоящие из воды, неполярного растворителя, поверхностно-активного вещества (ПАВ) и часто второго ПАВ, называемого соПАВ.

Благодаря присутствию водной и органической фаз, микроэмульсии являются «универсальными растворителями», способными одновременно включать (солюбилизировать) гидрофильные и гидрофобные вещества. Это делает их перспективными средами для химии и химической технологии. Среди способов применения микроэмульсий можно выделить микроэмульсионное выщелачивание – метод извлечения веществ из твёрдофазного сырья путём его обработки жидким наноструктурированным реагентом – экстрагент-содержащей микроэмульсией [1]. Преимуществом предложенного метода является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в состав микроэмульсии (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания), то есть совмещение выщелачивания и жидкостной экстракции в одном процессе. Данный метод может применяться для извлечения цветных, редких и редкоземельных металлов из первичного (руды и концентраты) и вторичного (шламы, золы, пыли и т.д.) сырья.

Перспективной системой для извлечения металлов являются микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) – соли известного катионообменного экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Микроэмульсии, применяемые для выщелачивания, должны содержать экстрагент. В качестве такого экстрагента может использоваться Д2ЭГФК.

Целью работы было изучение влияния экстрагента Д2ЭГФК на свойства микроэмульсий Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – алифатический углеводородный растворитель – вода. Поскольку система Д2ЭГФNa – декан – вода хорошо изучена [2], в качестве растворителя был выбран декан.

Было исследовано влияние содержания Д2ЭГФК на область существования микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Концентрация Д2ЭГФNa в органической фазе составляла от 1 до 2 моль/л. $T=20^{\circ}\text{C}$. Максимально широкая область существования микроэмульсии по воде в рассматриваемой системе наблюдался при концентрации Д2ЭГФNa 1,6 моль/л в органической фазе. Показано, что добавление в систему до 0,1 моль/л Д2ЭГФК в составе органической фазы расширяет область существования микроэмульсии по воде. Увеличение концентрации Д2ЭГФК в диапазоне от 0,1 до 0,4 моль/л приводит к сужению области существования микроэмульсии по воде. Аналогичные зависимости описаны для системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода [3].

Для определения типа микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода была исследована зависимость удельной электропроводности микроэмульсии от мольного соотношения воды и ПАВ (Д2ЭГФNa) $W = C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{Д2ЭГФNa}}$. Полученные зависимости характеризуются резким увеличением удельной электропроводности при увеличении содержания воды в интервале параметра W от 4 до 7, что соответствует обратным микроэмульсиям с изолированными каплями. В интервале от $W>10$ вплоть до точки расслоения электропроводность плавно возрастает, что соответствует обратной перколированной микроэмульсии. Методом пересечения касательных определили, что порог перколяции электропроводности соответствует $W\approx 8$.

Диаметр капль (d) является одной из основных характеристик микроэмульсии, определяющих ее свойства. Методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) было изучено влияние содержания Д2ЭГФК на гидродинамический диаметр капль микроэмульсии. Показано, что при повышении параметра W в микроэмульсиях, содержащих от 0 до 0,2 моль/л Д2ЭГФК в органической фазе, гидродинамический диаметр капль микроэмульсии возрастает линейно в интервале W от 10 до 25.

Добавление Д2ЭГФК с концентрацией менее 0,05 моль/л в органической фазе снижает угол наклона зависимости диаметра капель от параметра W . Введение Д2ЭГФК с концентрацией более 0,1 моль/л повышает угол наклона зависимости $d = f(W)$. Ранее были получены аналогичные зависимости диаметра капель от W для системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода [3]. Влияние Д2ЭГФК схоже в обеих системах, но снижение угла наклона зависимости в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода наблюдалось при концентрациях Д2ЭГФК 0,1 моль/л.

Можно предположить, что Д2ЭГФК выступает в качестве соПАВ при низких концентрациях и в качестве со-растворителя при более высоких концентрациях. В изученной системе при концентрации менее 0,05 моль/л в органической фазе преобладает действие Д2ЭГФК как соПАВ, локализованного на межфазной границе и участвующего в стабилизации капель микроэмульсии. При концентрации Д2ЭГФК более 0,05 моль/л преобладающим становится действие Д2ЭГФК как со-растворителя, повышающего молекулярную растворимость Д2ЭГФNa в органической фазе микроэмульсии. Это приводит к снижению числа молекул Д2ЭГФNa, находящихся в межфазной области и стабилизирующих капли микроэмульсии.

Полученные результаты являются основой для разработки составов и прогнозирования свойств экстрагент-содержащих микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М.* Способ извлечения металлов из твердофазного сырья // Патент RU № 2349652 (Россия) от 17.03.2007 г., опубликовано 20.03.2009. Бюл. № 8.
2. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М.* Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода // Коллоидный журнал, 2004. Т.66, №5, С.702-707.
3. *Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V.* Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // Journal of Surfactants and Detergents, 2014. V.17, No 6. P. 1249-1258.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А.

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, пр.100-летия Владивостоку, 159, 690022, Россия
e-mail:steblevskaya@ich.dvo.ru*

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, люминофоры, мультиферроики, свойства.

Неослабевающий интерес к редкоземельным элементам и их соединениям обусловлен разнообразием их свойств и расширением сферы практического применения в химической и оптической промышленности, медицине, атомной и полупроводниковой, лазерной, магнитной и люминофорной технике. В частности оксисульфиды, танталаты, ниобаты РЗЭ и твердые растворы на их основе используются в качестве рентгеноконтрастных веществ, люминофоров, покрытий рентгеновских экранов, оптоматериалов, материалов для электроники. Ферриты и манганиты РЗЭ, в том числе допированные одновалентными ионами, обладают полезными магнитными свойствами уже при комнатной температуре.

Выбор методов синтеза оксидных композитов как в виде объемных керамических образцов, так и тонких пленок является одной из основных задач при создании материалов с определенным комплексом электрофизических, магнитных, оптических, механических и других потребительских свойств. Именно используемый способ получения материала в значительной степени влияет на состав, свойства, структуру, размеры частиц, а также технологичность процесса его получения. До сих пор одним из важных направлений современных исследований в области синтеза материалов является разработка и совершенствование конкретных методик их получения, в том числе малоэнергозатратных. Прослеживается зависимость и широкое варьирование физических свойств функциональных материалов от условий их получения

Процесс накопления такого экспериментального материала позволит выявить общие закономерности образования определенных наноструктур и выявить наиболее эффективные методы их по-

лучения. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы, например, экстракционно-пиролитический

Экспериментальные исследования оптимальных концентраций экстрагентов в исходной органической фазе и составов водных растворов показали, что для получения насыщенных экстрактов с целью дальнейшего использования их для синтеза функциональных материалов на основе смешанных оксидов с РЗЭ методом пиролиза успешно может использоваться экстракция металлов нейтральными и анионообменными экстрагентами из водных хлоридных, сульфатных или нитратных растворов. Образцы нанокмозитов на основе РЗЭ и смешанных нанокмозитов с другими металлами после пиролиза представляют собой агломераты, размеры которых 100-500 нм. После разрушения агломератов диспергированием образцов в этиловом спирте размеры частиц нанокмозитов по данным атомно-силовой микроскопии составляют 10 – 50 нм.

Экстракционно-пиролитическим методом были получены образцы наноразмерных сложнооксидных нанокмозитов европия и железа, европия и висмута, тербия и висмута, железа и висмута, которые методом рентгенофазового анализа были идентифицированы соответственно как EuFeO_3 , $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, BiEuO_3 , $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$, BiTbO_3 и BiFeO_3 . Получены сложнооксидные нанокмозиты марганца и тербия TbMnO_3 и TbMn_2O_5 , в том числе допированные калием и серебром. На стадии смешивания экстрактов проведено введение допирующей добавки и экстракционно-пиролитическим методом синтезированы индивидуальные по данным рентгенофазового анализа манганиты LaMnO_3 и $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, где $x = 0.1, 0.15, 0.185$.

Изучены магнитные свойства мультиферроиков: температурные и временные зависимости намагниченности, полная намагниченность и коэрцитивная сила. Полученное экстракционно-пиролитическим методом магнитожесткое соединение EuFeO_3 , проявляет явно выраженные ферромагнитные свойства с достаточно высоким значением коэрцитивной силы. Установлено влияние размерного фактора на магнитные характеристики феррита EuFeO_3 . Исследование магнитных свойств соединений $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, показало, повышение содержания калия в составе образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$

приводит к увеличению намагниченности. Сложнооксидные композиты тербия, марганца и серебра относятся к сложным магнитным структурам с наличием при разных температурах, в том числе комнатных, обменного взаимодействия типа ферромагнетик-антиферромагнетик,

Преимущества экстракционно-пиролитического метода наиболее полно проявляются при получении наноразмерных пленок и покрытий материалов различного функционального назначения. Получены покрытия мультиферроика EuFeO_3 на подложке TiO_2/Ti , сформированной плазменно-электролитическим методом, на кварцевом стекле и аморфной двуокиси кремния. Изучены магнитные и люминесцентные свойства композита $\text{EuFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$.

С целью оптимизации способа получения люминофора за счет снижения длительности и температуры синтеза нами разработана методика получения нанодисперсных люминофоров на основе оксидов и окисульфидов редкоземельных металлов: иттрия, активатора европия и соактиваторов празеодима и тербия из экстрактов низкотемпературным пиролизом.

Показана перспективность синтеза низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом политанталатов европия и тербия MTa_xO_y , где $\text{M} - \text{Eu}$ и Tb , $x - 7$, $y - 19$; $x - 5$, $y - 14$; $x - 3$, $y - 9$, полиниобатов европия EuNb_3O_9 и $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$, а также полифосфатов европия и тербия MP_3O_9 , MP_3O_7 . По спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К оценены люминесцентные свойства синтезированных люминофоров. Установлена зависимость люминесцентных характеристик исследуемых образцов люминофоров на основе европия и тербия от температуры и времени пиролиза прекурсоров. Выбраны оптимальные температурные параметры экстракционно-пиролитического синтеза эффективных люминофоров красного и зеленого свечения. Получено светозащитное тонкослойное покрытие из оксидов европия и церия на кварцевом стекле, которое эффективно поглощает в УФ области: пропускание в области 200-300 нм составляет 30 – 33%.

Таким образом, показана перспективность низко-температурного экстракционно-пиролитического метода для синтеза ряда функциональных материалов на основе РЗЭ, обладающих потенциально полезными физико-химическими свойствами.

АДСОРБЦИЯ В МИКРОПОРАХ

Фомкин А.А.

*Федеральное бюджетное государственное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр.4; e-mail: fomkinaa@mail.ru*

Вещество в микропорах адсорбентов обладает особыми свойствами, отличающимися от свойств равновесной объемной фазы. Исследована адсорбция газов и паров в докритической и сверхкритической областях при высоких давлениях на адсорбентах, различающихся пористой структурой и химическим состоянием поверхности – активных углях, цеолитах, MOF – структурах, слоистых минералах – монтмориллонитах, вермикулитах. Показано, что в микропорах (по М.М. Дубинину – диаметры менее 3-3.2 нм) отсутствуют фазовые переходы первого рода, типа конденсации, но при высоких заполнениях адсорбат, как правило, находится в ассоциированном состоянии. При этом также меняются упруго-пластические свойства адсорбента, сжимаемость адсорбционной системы адсорбент-адсорбат». С ростом адсорбции адсорбент испытывает волны адсорбционной деформации сжатия и расширения, обусловленные взаимодействием адсорбированных молекул с атомами твердого тела и между собой. Термодинамические свойства адсорбционных систем – дифференциальная теплота адсорбции, изостерическая энтальпии, энтропии и теплоемкость, существенно зависят от a, p, T – параметров системы, ее деформации и претерпевают экстремальные переходы.

Общим является свойство непрерывности изменений термодинамических функций при переходе из области докритического в сверхкритическое состояние. С ростом адсорбции, в большинстве случаев, дифференциальная мольная теплота адсорбции газов падает по мере заполнения объема микропор. Поведение термодинамических функций адсорбционных систем от a, p, T – параметров равновесия для монопористых гомогенных систем, при отсутствии специфических взаимодействий, имеет свои особенности. Для таких систем в области высоких заполнений наблюдается максимум теплоты адсорбции, обусловленный проявлением вкладом энергии притяжения между адсорбирован-

ными молекулами (взаимодействие адсорбат – адсорбат), сменяющегося отталкиванием на малых расстояниях при высоких заполнениях.

Особенности поведения вещества в микропорах дают основание считать, что оно находится в особом состоянии, отличающемся от известных состояний пара, газа, жидкости, твердого тела, плазмы. Адсорбированные молекулы в микропорах, из-за малости размеров пор (до 3-3.2 нм) находятся в перекрывающихся адсорбционных полях противоположных стенок микропор твердого тела. Наложение этих полей на взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью пор и между собой изменяет свойства адсорбированного вещества, характерные для макроскопического состояния и позволяет определить его как особое **нанодиспергированное состояние: НДС – состояние.**

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Соглашение № 14.607.21.0079.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДА ИЗОПРОПИЛ-О-КСИЛОЛА МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Власик А.С.

*Ярославский государственный технический университет,
150023 г. Ярославль, Московский проспект, 88, e-mail: frolovas.11@yustu.ru*

Ключевые слова: изопрропил-орто-ксилол, гидропероксид изопрропил-орто-ксилола, экстракция, кислотное разложение, 3,4-ксиленол.

3,4-Ксиленол – крупнотоннажный продукт органического синтеза. На его основе производятся высококачественные пластификаторы и электротехнические изделия. «Окислительный» метод синтеза 3,4-ксиленола, подобно «Кумольному» процессу получения фенола и ацетона предполагает проведение жидкофазного окисления изопрропил-орто-ксилола (ИП-о-К) до гидропероксида (ГП) и его концентрирование перед последующим кислотным разложением. Выделение ГП ИП-о-К из оксидата путем вакуумной ректификации не представляется возможным ввиду его высокой температуры кипения и термической нестабильности.

Предложен метод выделения ГП ИП-о-К из продуктов окисления ИП-о-К, катализируемого N-гидроксифталимидом, путем экстракции. В качестве экстрагентов для извлечения ГП использовали водные растворы метанола, этанола, ацетона, ацетонитрила и ДМФА. Об эффективности растворителей судили по коэффициенту распределения ГП. Изучено влияние состава, концентрации экстрагента, продолжительности экстракции на процесс выделения ГП ИП-о-К. Установлено, что лучшим экстрагентом для ГП ИП-о-К является 90 %-ный водный раствор метанола, коэффициент распределения для которого составил 1,89. Наряду с метанолом, достаточно эффективными являются водные растворы этанола и ДМФА. Четырехступенчатой экстракцией 90 % водным раствором метанола (этанола) продуктов жидкофазного окисления ИП-о-К, содержащих 5-20 % его ГП, удается укрепить последний до концентрации 97-98 %. ИП-о-К, выделенный после извлечения ГП, окисляется без изменения показателей процесса.

Кислотным разложением выделенного ГП был получен 3,4-ксиленол, выход которого составил 85 %, и ацетон с выходом 90 %.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОЦЕНКА АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КРУПНОДИСПЕРСНОЙ ФРАКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ВИНИЛХЛОРИДА ИЗ АБГАЗОВ

**Ю.В. Шаталин, А.В. Бакланов, А.В. Демидов,
И.С. Галкин, К.П. Писарев**

*АО «Каустик», 400097, г. Волгоград, ул. 40 лет ВЛКСМ, д. 57
e-mail: demidov@kaustik.ru*

Ключевые слова: Поливинилхлорид, винилхлорид, адсорбент.

Для получения поливинилхлорида (ПВХ) с необходимыми потребительскими свойствами для последующей переработки, степень конверсии винилхлорида (ВХ) в полимер не должна превышать 90% [1]. Основная масса (90-95%) незаполимеризовавшегося ВХ (температура кипения минус 14⁰С) извлекается из абгазов традиционными способами – переводом в жидкое состояние компримированием или охлаждением до низких температур.

Для извлечения из обеднённых абгазов оставшегося ВХ на АО «Каустик» до 2009 года использовали полимерный адсорбент на основе высокопористого (пористость более 33%, удельная поверхность 1,0 – 4,0 м²/г, насыпная плотность не менее 0,25 г/см³) поливинилхлорида [2]. Этот адсорбент успешно использовали в течение 10 лет, что в два раза превысило гарантийный срок его эксплуатации. Таким образом, разработка собственного ПВХ-адсорбента представлялась весьма актуальной.

В результате проведённых исследований на АО «Каустик» был разработан особый рецептурный формат и гидродинамический режим процесса полимеризации ВХ, по которому на стендовой, пилотной и промышленной установках наработано 40 тонн ПВХ-адсорбента, из которых 15 тонн в 2015 году.

Процессы адсорбции-десорбции ВХ с использованием наработанного ПВХ-адсорбента исследовали на специально созданных стендовой и пилотной установках с объёмами адсорберов 0,005 и 1,6 м³ соответственно. Найдено, что крупнодисперсная ПВХ-фракция (размер частицы 0,6 ± 0,2 мм) обеспечивает степень извлечения ВХ из абгазов не менее 99,9%. Насыпная плотность адсорбента 0,3 – 0,5 г/см³ обуславливает его достаточно низкое гидравлическое сопротивление, что способствует сохранению одно-

родности слоя даже при значительных колебаниях расхода абгазов. Найдено, что выделение тепла при проведении процессов адсорбции/десорбции на ПВХ-адсорбенте незначительно, что в сочетании с негорючестью этого материала делает его весьма перспективным.

При использовании собственного адсорбента в 2015 году из абгазов был извлечен и направлен в производственный цикл ВХ, количество которого эквивалентно выработке производства мономера за двое суток при полной нагрузке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технологическое оборудование производства суспензионного поливинилхлорида: Монография / В.М. Ульянов, А.Д. Гуткович, В.В. Шебырев. Нижегород. гос. техн. ун-т. Н.Новгород, 2004.-253 с.
2. Особенности получения и применения поливинилхлорида: Монография / С.А. Гуткович, М.Г. Михаленко; Научные технологии. – Москва, 2013. – 156 с.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕД

**Шилова О.А.¹, Хамова Т.В.¹, Кукушкина² Ю.А.,
Копица Г.П.^{1,3}, Кручинина И.Ю.¹**

¹ *Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова
Российской академии наук,
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2,
e-mail: olgashilova@bk.ru*

³ *ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук,
194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26*

⁴ *НИЦ «Курчатовский институт» ФГБУ Петербургский институт
ядерной физики им. Б.П. Константинова,
188300, Россия, Ленинградская обл., г. Гатчина, Орлова роцца*

Ключевые слова: золь-гель синтез, кремниевые мезопористые гранулы, пористость, размер пор, фрактальность.

В последние годы наблюдается интерес к разработке лекарственных форм пролонгированного действия. Одним из направлений таких работ является создание лекарственных контейнеров, в которых лекарство размещено в порах носителя. Медленное высвобождение лекарства из пор обеспечивает пролонгированное действие контейнера. Широкое распространение получили мезопористые носители на основе кремнезема, так называемые, мезопористые силикатные материалы с упорядоченной структурой и узким распределением пор по размеру, высокой удельной поверхностью. Помимо материалов на основе диоксида кремния широко исследуется возможность использования носителей лекарств непосредственно из кремния. При этом кремний является наиболее предпочтительным материалов таких контейнеров в силу его высокой биосовместимости и способности к биодegradации в организме человека. Известны многочисленные исследования по применению пористого кремния, полученного электролитическим травлением. Однако такой процесс малопроизводителен, а пористый кремний, полученный из булей цельного кремния высокой степени очистки, весьма дорог. Но самым главным недостатком этой технологии является невозможность полного удаления агрессивных травителей –

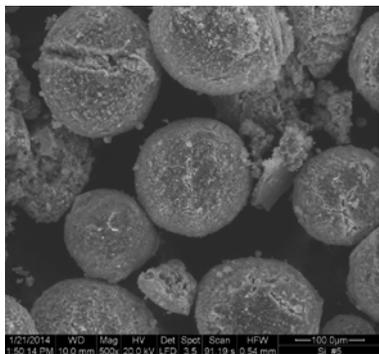


Рис. 1. Электронное изображение кремневых гранул, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

фторсодержащих кислот, из нанопор. Поэтому чрезвычайно заманчиво получать кремниевые нанопористые носители лекарств по высокопроизводительной и дешевой керамической технологии. Однако в этом случае приходится использовать высокие температуры для спекания материала ($>1400^{\circ}\text{C}$). Решением проблемы могло бы стать использование золь-гель технологии для создания композиционного материала на основе порошка кремния и кремнезоля в качестве связующе-

го. В этом случае температуры спекания не превысят $500\text{-}600^{\circ}\text{C}$, а пористостью кремневых гранул можно управлять, вводя в золь-гель системы специальные порообразователи и темплаты. Нами получены лабораторные образцы таких материалов (рис. 1).

Для характеристики мезопористых материалов был использован метод низкотемпературной сорбции азота. Экспериментальные результаты представлены в таблице. Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота показал, что образец 1 (исходный кремниевый порошок) не имеет существенного объема пор. Удельная поверхность образцов 2 и 3 увеличилась на порядок по сравнению с исходным образцом кремния. Такое увеличение поверхности, несомненно, связано с образованием гранул. Однако объем пор по-прежнему был незначителен, а пористость $\sim 26\%$. Существенное отличие от образцов 1 и 2, 3 наблюдается у образца 4, изотерму которого можно отнести к IV типу по классификации ИЮПАК. Адсорбция для подобного типа изотерм складывается из адсорбции в микропорах и капиллярной конденсации в мезопорах. Распределение пор по размерам для образца 4 – широкое, в области от 1.5 до 50 нм с объемом $0.32\text{ см}^3/\text{г}$, открытая пористость $\sim 43\%$.

Помимо адсорбционных методов для аттестации пористых материалов можно использовать информативные и точные неразрушающие методы малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и/или

рентгеновских лучей (МУРР).

Таблица. Результаты измерений показателей пористости с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота

№	Наименование образца	Удельная поверхность м ² /г		Объем пор, см ³ /г	
		ВЕТ	DFT	в точке P/P ₀ →1	DFT
1	Исходный порошок Si	11	6	0.05	0.03
2	Гранулы на основе Si порошка и кремнеземной связки	100	58	0.13	0.07
3	Гранулы на основе Si порошка, кремнеземной связки и ПАВ (С _{ПАВ} ~ККМ ₁)	102	54	0.12	0.08
4	Гранулы на основе Si порошка, кремнеземной связки и ПАВ (С _{ПАВ} >ККМ ₂)	123	73	0.32	0.27

Примечание: ККМ – критическая концентрация мицеллообразования.

Важнейшей особенностью методов МУРН и МУРР является возможность анализа мезоструктуры разупорядоченных сред. Анализ данных МУРН и МУРР показал, что исходный порошок поликристаллического Si обладает двухфазной пористой структурой (твердая фаза – пора) с фрактальной поверхностью раздела фаз. Характерный размер поверхностно-фрактальных неоднородностей или верхняя граница самоподобия фрактала 1.25 мкм. Нижняя граница самоподобия – 10 Å. Кремниевые гранулы обладают двухуровневой пористой структурой с фрактальной поверхностью раздела фаз, первый структурный уровень которых составляют поверхностно-фрактальные кластеры: верхняя граница самоподобия от 40 до 235 Å, в зависимости от способа синтеза. Второй структурный уровень представляют поверхностно-фрактальные агрегаты, построенные из поверхностно-фрактальных кластеров первого структурного уровня.

Проведено тестирование полученных образцов на адсорбцию/десорбцию циклоферона.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫМ ВОЛОКНОМ ФИБАН АК-22

Широкая А.А., Дрогобужская С.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. В.И. Тананаева КНЦ РАН,
Апатиты, Академгородок, 26 а, e-mail: serenity88@mail.ru, drogo@mail.ru*

Ключевые слова: полиакрилонитрильные волокна, ФИБАН, сорбционные процессы, платиновые металлы.

Уникальные свойства металлов платиновой группы (МПГ) и всеобщий к ним интерес стимулирует поиск оптимальных условий для извлечения МПГ из различных отходов производств – пылей, шлаков, хвостов и других объектов, содержащих немалое количество этих элементов. Среди разных способов извлечения МПГ обращает на себя внимание сорбционный метод, обладающий рядом преимуществ наряду с конкурирующими методами выделения и концентрирования. Среди сорбентов высокой эффективностью и хорошими кинетическими характеристиками отличаются хелатные волокна. Для сорбционного извлечения МПГ нами использовано полиакрилонитрильное волокно ФИБАН АК-22, которое синтезировано в Институте физико-органической химии НАН Беларуси (табл.).

Волокно ФИБАН АК-22 устойчиво по отношению к концентрированным растворам HCl, H₂SO₄, поэтому основные исследования направлены на изучение равновесий в системах ФИБАН – хлоридный, хлоридно-сульфатный и хлоридно-нитратный раствор и оценку влияния хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов на степени извлечения и коэффициенты распределения платины (IV), палладия (II), родия (III), рутения (IV), иридия (IV) и осмия (IV).

Таблица. Характеристика волокна ФИБАН АК-22

Функциональная группа	≡N; =NH; –NH ₂ ; –COOH
Полимерная матрица	полиакрилонитрильное волокно
Статическая обменная емкость, мг-экв/г	3,5 (по аминогруппам), 1,0 (по –COOH)
Набухание, г H ₂ O/г ионита	0,7
Рабочий интервал pH	1 – 8
Рабочий интервал температур	0 – 80°C, кратковременно – до 140°C

Для работы использовали индивидуальные и групповые модельные растворы МПГ. Сорбционное концентрирование проводили в статическом режиме при комнатной и повышенной температуре (80°C). Массовую концентрацию платиновых металлов определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборах Optima 8300 и ELAN-9000 DRC-e (Перкин Элмер, США). Исследования электронных спектров комплексов МПГ в растворах при различных смоделированных условиях проводили на спектрофотометре SPECORD M40 (Carl Zeiss, Германия), ИК-спектров фазы сорбента – на спектрометре Nikolet 6700 (Thermo scientific, США).

На основании полученных данных были рассчитаны степени извлечения и коэффициенты распределения МПГ [1]. Время полусорбции палладия, родия и иридия при комнатной температуре, а осмия и платины при нагревании в системах ФИБАН АК-22 – водный раствор составляет несколько минут, рутения – порядка 20 мин. Повышение температуры способствует увеличению скорости сорбции и степени извлечения, особенно это характерно для рутения и родия. Следует особо отметить быструю кинетику сорбции иридия. Для всех металлов достигаются коэффициенты распределения, превышающие 10^3 мл/г, для иридия его величина составляет 10^5 мл/г.

Для оценки избирательности извлечения БМ изменяли концентрацию соляной кислоты и pH растворов при постоянной концентрации хлорид – иона. Установлено, что увеличение концентрации Cl-иона способствует повышению степени извлечения хлоридных комплексов платиновых металлов. При сорбции из хлоридно-сульфатных растворов на ФИБАН АК-22 полнота извлечения МПГ сохраняется в широких пределах варьирования параметров системы. Повышение концентрации серной кислоты до 3 моль/л не только не снижает степень извлечения, которая составляет от 96 до 99 % для разных металлов, но и несколько повышает степень извлечения осмия. Повышение температуры в данном случае влияет на извлечение благородных металлов незначительно. Нитрат-ион угнетающе действует на извлечения благородных металлов.

Таким образом, ФИБАН АК-22 можно рекомендовать для сорбционного извлечения МПГ из хлоридных и сульфатных рас-

творов. В результате, сорбент был опробован для извлечения платиновых металлов из растворов сложного состава (Cu-0,35, Ni-0,26, Se-26,7 г/л), степень извлечения металлов составила 88-100 % (время контакта фаз – 2 ч, T - 80°C).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дрогобужская С.В., Соловьев С.А., Широкая А.А., Касиков А.Г. Сорбционное извлечение платиновых металлов полиакрилонитрильными волокнами ФИБАН// Труды Кольского НЦ. Химия и материаловедение. 2015. Т.31. №5. С.326-329.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОРБЦИЮ ВАНИЛИНА СИЛЬНООСНОВНЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ

Шолохова А.Ю., Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский Государственный Университет»,
394006 г. Воронеж; e-mail: shonastya@yandex.ru

Ключевые слова: анионообменник, ванилин, гидроксibenзальдегид, кинетика сорбции, влияние температуры, лимитирующая стадия сорбции.

Ванилин (3-метокси-4-гидроксibenзальдегид) – главный органолептический компонент ванили, который получается путем экстракции из стручков растения *Vanilla planifolia*.

При производстве ванилина важной стадией является извлечение целевого продукта из реакционных растворов, а также из технологических сточных вод. Сорбция – один из перспективных способов извлечения данного замещенного бензальдегида. Изучение процесса поглощения ванилина полимерными сорбентами и механизма взаимодействия сорбента с сорбатом представляется необходимым условием для развития соответствующих технологий. В работах [1, 2] показана возможность использования низкоосновных анионообменников как сорбентов ванилина. Поглощению гидроксibenзальдегидов сильноосновными анионообменниками посвящено малое число публикаций [3, 4]. Целью данной работы является изучение кинетики сорбции ванилина сильноосновным анионообменником АВ-17-8с при различной температуре в статических условиях.

Для исследования поглощения ванилина в качестве сорбента выбран сильноосновный гелевый анионообменник АВ-17-8с в гидроксильной форме. Кинетику сорбции гидроксibenзальдегида изучали, используя метод ограниченного объема.

В работе исследовано влияние температуры на ход кинетических кривых сорбции ванилина. Установлено, что с ростом температуры селективность к сорбату снижается, при этом время достижения равновесия уменьшается.

Для определения лимитирующей стадии исследуемого процесса полученные кинетические кривые сорбции представляли в координатах уравнений Бойда-Адамсона

При исходной концентрации 1.7 ммоль/ дм³ для трех экспериментальных температур наблюдаются высокие коэффициенты корреляции прямых в координатах $-\ln(1-F) - t$. При концентрации 6 ммоль/ дм³ коэффициенты корреляции несколько ниже, что свидетельствует о меньшем вкладе внешнедиффузионных ограничений с увеличением концентрации исходного раствора.

Для подтверждения лимитирующей стадии поглощения ванилина анионообменником рассчитана энергия активации процесса.

Величина энергии активации процесса поглощения ванилина из раствора с исходной концентрацией 6 ммоль/ дм³ составила 15 кДж/моль, с исходной концентрацией 1.7 ммоль/ дм³ – 20 кДж/моль, что подтверждает лимитирующую стадию внешней диффузии для исследуемого диапазона содержаний гидроксибензальдегида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 13-08-97565 р_центр_а, грант 14-08-31731 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Ищенко К.Ю. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, вып. 2. С. 260-265.
2. Родионова Д.О., Лобова Н.А., Воронюк И.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып.3. С. 511-518.
3. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 1972. №.7. С.44-47.
4. Майгурова Н.И., Лобова Н.А., Воронюк И.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып.4. С. 514-522.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКЦИИ

**Юхин Ю.М., Логутенко О.А., Титков А.И.,
Мищенко К.В., Ляхов Н.З.**

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, 630128, e-mail: root@solid.nsc.ru*

Ключевые слова: наночастицы металлов, карбоновые кислоты, карбоксилаты металлов, бензиловый спирт, восстановление.

Наноматериалы на основе наночастиц металлов в последнее время являются объектом интенсивных исследований, так как их оптические и физико-химические свойства существенно отличаются от свойств материалов на основе массивных частиц. Одним из способов получения металлов субмикронного размера является метод восстановления их соединений в среде высококипящей органической жидкости. В качестве восстановительной среды в таких процессах используют алифатические полиолы – глицерин, этиленгликоль, три- и тетраэтиленгликоли. Наряду с высокомолекулярными спиртами для этих целей можно использовать бензиловый спирт (одноатомный ароматический спирт) с температурой кипения 205°C, который обладает высоким восстановительным потенциалом.

В качестве исходных соединений при синтезе наночастиц металлов, на наш взгляд, целесообразно использовать соли карбоновых кислот, термическое разложение которых протекает при относительно низких температурах (150 – 300)°C. Экстракция цветных и редких металлов карбоновыми кислотами подробно рассмотрена в монографии Л.М. Гиндина [1], а в монографии А.И. Холькина и Т.Н. Патрушевой [2] убедительно показана целесообразность использования солей карбоновых кислот для получения функциональных материалов различного назначения экстракционно-пиролитическим методом.

Проведённые исследования по экстракции серебра жидкими монокарбоновыми кислотами с длиной метиленовой цепи C₄–C₈ свидетельствуют, что получить серебросодержащие растворы с высокой концентрацией серебра практически не удаётся из-за образования твёрдых карбоксилатов серебра. Органические растворы с

высоким содержанием серебра получены при его экстракции недекановой кислотой Versatic 10 acid ($C_{10}H_{20}O_2$). Так, при экстракции серебра 2,07 М раствором VA 10 в толуоле получены растворы, содержащие 220 г/л серебра. При этом, наряду с VA 10, в качестве экстрагента для получения концентрированных серебросодержащих растворов можно использовать и Versatic 913 acid (VA 913).

Установлено, что жидкие экстракты могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения наночастиц серебра путем их восстановления в высококипящих полиолах и спиртах. Так, при экстракции серебра раствором VA 913 в бензиловом спирте получена органическая фаза, содержащая 42,0 г/л серебра и в результате восстановления данного экстракта при температуре 130°C в течение 10 мин получены частицы имеющие форму, близкую к сферической с размером 20–70 нм.

Показано, что никель эффективно экстрагируется 2,1 М раствором каприловой кислоты и в зависимости от выбранного разбавителя, содержание никеля в экстракте составляет, г/л: 58,5 (изоамиловый спирт), 56,9 (бензиловый спирт), 51,9 (толуол), 48,4 (декан), 45,0 (октиловый спирт). В свою очередь при экстракции никеля 2,62 М раствором 2-этилгексановой кислоты при pH среды 6,0 и времени перемешивания 10 мин, при использовании в качестве разбавителей толуола и бензилового спирта, получены органические фазы, содержащие 102,7 и 56,2 г/л никеля, соответственно. Проведённые исследования по восстановлению экстракта каприлата никеля в бензиловом спирте (концентрация никеля 16,8 г/л) свидетельствуют, что полученные при этом частицы, согласно рентгенографическим данным, представляют собой металлический никель, а размер частиц составляет 22 нм.

Медь, так же как и никель, количественно экстрагируется растворами исследуемых карбоновых кислот из растворов солей. При экстракции меди 2,1 М раствором каприловой кислоты, в зависимости от природы разбавителя, содержание меди в экстракте составляет, г/л: 43,1 (изоамиловый спирт), 40,2 г/л (бензиловый спирт), 33,1 г/л (октиловый спирт), 18,6 г/л (толуол) и 6,3 г/л (декан). Проведенные исследования по восстановлению экстракта каприлата меди в бензиловом спирте (концентрация меди 17,9 г/л)

свидетельствуют, что при температуре 205 °С каприлат меди довольно быстро (30 мин) превращается в закись меди (Cu_2O) и затем медленно (в течение 3 ч) восстанавливается до металлической меди. Полученные при этом частицы представляют собой металлическую медь, а по данным растровой электронной микроскопии – это преимущественно сферические частицы размером от 100 до 200 нм. Следует отметить, что проведение процесса в слабощелочной среде (0,12 М NaOH) при температуре 170°C в течение 40 мин позволяет получать порошок металлической меди с размером частиц 10–30 нм.

Висмут экстрагируется количественно карбоновыми кислотами из концентрированных по висмуту (10–50 г/л) растворов хлорной и азотной кислот, в которых он находится в виде поляядерного комплекса $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$, в виде соединения состава $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{R}_6 \cdot n\text{HR}$, где R – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$. В результате экстракции висмута 2,1 М раствором каприлата натрия из раствора 0,1 М хлорной кислоты, содержащего 102,0 г/л висмута, при объёмном отношении органической и водной фаз, равном 1:2,5, концентрация висмута в экстракте составляет, г/л: 172,5 при использовании в качестве разбавителя октилового спирта, 163,8 (бензиловый спирт), 151,5 (декан), 150,0 (толуол), 146,3 (октан), 82,0 (изоамиловый спирт). При восстановлении экстракта каприлата висмута в бензиловом спирте (концентрация висмута – 56,0 г/л) в течение 2-х ч при температуре 200°C получен порошок металлического висмута сферической формы с размером частиц 100–300 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 15-13-00113.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. М.: Наука, 1984. 144 с.
2. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод: Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.

СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Гордиенко П.С.^{1,2}, Шабалин И.А.¹, Ярусова С.Б.^{1,2,*},
Слободюк А.Б.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
(ИХ ДВО РАН),
г. Владивосток, 690022, Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС), г. Владивосток, 690014, Россия

*E-mail: yarusova_10@mail.ru, тел.: +79242393539

Ключевые слова: наноструктуры, морфология, алюмосиликаты, ИК, ЯМР спектры.

Алюмосиликаты различных структурных типов находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а с 50-х гг. XX века интенсивно ведутся исследования в области их синтеза, так как природные алюмосиликаты не всегда соответствуют требованиям, предъявляемым к ним по химическому составу и свойствам. Исследования взаимосвязи состава, структуры синтетических алюмосиликатов с их функциональными свойствами и в настоящее время являются актуальными.

В [1] было показано, что синтетический алюмосиликат $KAlSi_3O_8 \cdot 1,5H_2O$, полученный в многокомпонентной водной системе содержащей силикат щелочного металла, с заданным соотношением SiO_2/K_2O , сульфат алюминия, состоял из агломератов сфероподобных наночастиц диаметром от 10 до 20 нм, с поперечными размерами в пределах 40–70 нм. Сорбционная емкость по отношению к ионам Cs^+ в статических условиях из водных растворов карбоната цезия без солевого фона достигает предельных, теоретически возможных мольных значений катионных обменных центров в пределах 3,7 ммоль/г, а время выхода на равновесную концентрацию ионов Cs^+ в растворе составляет несколько минут (через 15 мин степень извлечения ионов цезия составляет 96,9 %).

В работе представлены данные по исследованию состава, морфологии, ИК и спектров ЯМР синтетических алюмосиликатов ка-

лия (САК) с соотношением Si/Al (от 1 до 5), полученных в многокомпонентной системе $\text{KOH-Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$, для дальнейшего исследования их сорбционных свойств.

Для получения ряда алюмосиликатов с заданным соотношением Si/Al ($\text{KAlSi}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x = 1-5$, $y = 2(x+1)$), в качестве исходных компонентов использовали реактивы: сульфат алюминия $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.», ГОСТ 3758-75; гидроксид калия квалификации «х.ч.», ГОСТ 2463-80; кислота кремневая водная $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.», ГОСТ 4214-78. Компоненты системы брали в стехиометрическом соотношении из расчета получения безводного алюмосиликата с заданным соотношением Si/Al. Методика получения алюмосиликатов описана в [2,3].

Полученные САК охарактеризованы с использованием методов: рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентного метода, термического метода, методом низкотемпературной адсорбции азота, проанализированы ИК спектры в области $400-4000\text{см}^{-1}$, изучена морфология САК с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500, и энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific.

Проанализированы спектры ЯМР ^{27}Al , ^{29}Si в образцах алюмосиликатов регистрировали на твердотельном ЯМР спектрометре Bruker Avance AV 300 ($B_0=7$ Тл) с применением методики вращения образца под магическим углом (ВМУ). Регистрация спектров ^{27}Al проводилась методом эха Хана, в качестве эталона использовался разбавленный водный раствор $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Для регистрации спектров ^{29}Si использовался метод кросс-поляризации $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ с подавлением взаимодействий $^{29}\text{Si}\text{-}^1\text{H}$, а химические сдвиги отсчитывались от сигнала тетраметилсилана ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).

Установлено что с увеличением содержания кремния в алюмосиликате частота валентных и деформационных колебаний увеличивается, и максимальные значения соответствуют для SiO_2 рис 1.

Морфология образцов САК характеризуется многоуровневым пористым строением частиц с размерами пор до 100 нм.

Наночастицы имеют блочное строение с размерами блоков в пределах единиц нм. Алюмосиликаты состоят из агломератов сфероподобных наночастиц диаметром 10...20 нм.

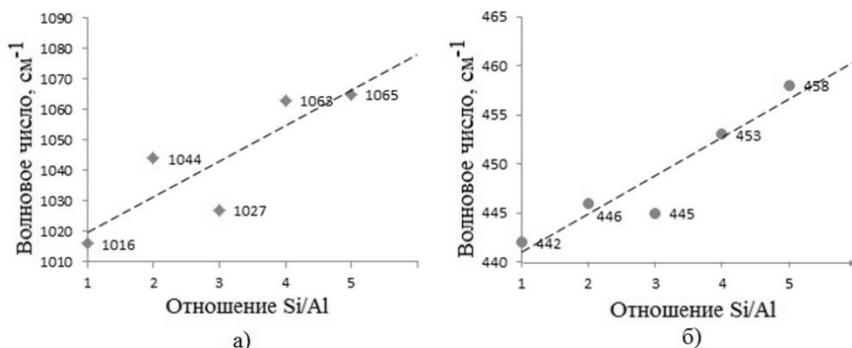


Рис. 1. Зависимость частоты валентных колебаний (а) и деформационных колебаний (б) от соотношения Si/Al

По спектрам ЯМР ^{27}Al , ^{29}Si установлено, что в полученном ряду алюмосиликатов в их структурах алюминий находится в двух координационных состояниях. Для алюмосиликата с соотношением Si/Al, равным 3, характерно наличие алюминия только в тетраэдрическом кислородном окружении. Сделано предположение, что наноструктурные особенности данных алюмосиликатов, связанные с конфигурацией силикатных тетраэдров, оказывают влияние и на сорбционные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Шабалин И.А., Курявый В.Г. Использование синтетического алюмосиликата для сорбции ионов цезия // Химическая технология. 2013. Т. 14. № 3. С. 185–192.
2. Патент 2510292 Российская Федерация, МПК В01J 20/30, В01J 20/16. Способ получения сорбента цезия / Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. № 2012138231/05; заявл. 06.09.2012; опубл. 27.03.14, Бюл. № 9. 15 с.
3. Патент 2516639 Российская Федерация, МПК В01J 20/30, В01J 20/16. Способ получения сорбента цезия / Гордиенко П.С. Шабалин И.А. Ярусова С.Б. № 2012138232/05; заявл. 06.09.2012; опубл. 27.03.14, Бюл. № 9. 15 с.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Гордиенко П.С.^{1,2}, Шабалин И.А.¹, Ярусова С.Б.^{1,2}, Сомова С.Н.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), г. Владивосток, 690022, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС), г. Владивосток, 690014, Россия
*E-mail: yarusova_10@mail.ru, тел.: +79242393539

Ключевые слова: ионы цезия, кинетика сорбции, энергия активации.

В работе представлены данные по сорбционным свойствам синтетических наноструктурированных алюмосиликатов калия (САК) с соотношением Si/Al от 1 до 5, полученных в многокомпонентной системе $\text{KOH-Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$, в статических условиях сорбции при различных температурах и с различным солевым фоном азотнокислых солей, определена энергия активации процесса сорбции ионов цезия.

Сорбцию ионов Cs^+ проводили в статических условиях из водных растворов хлорида цезия при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж, равном 1:400 и температуре 20 °С в течение 3 ч. Растворы хлорида цезия готовили растворением навески CsCl марки «ч. д. а.» в дистиллированной воде. Из полученного раствора разбавлением готовили серию исходных водных растворов в интервале концентраций ионов Cs^+ от 0,24 до 43,9 ммоль/л. В серию пробирок помещали навески сорбента, заливали их водным раствором хлорида цезия с разными начальными концентрациями. Параллельно с исследуемыми пробами в качестве контрольного опыта в пробирку с дистиллированной водой помещали навеску сорбента. Растворы отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в фильтратах концентрацию ионов Cs^+ и K^+ . (содержание ионов Cs^+ и K^+ в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре Solaar 6 М по аналитическим линиям 852,1 и 766,5 нм соответственно. Предел обнаружения ионов цезия в водных растворах составляет 0,01 мкг/мл, калия – 0,002 мкг/мл.)

Для определения кинетических параметров сорбции при температурах 20, 40 и 70 °С в серию пробирок с навесками сорбента мас-

сой по 0,5 г заливали по 20 мл раствора с концентрацией ионов Cs⁺ 7,67 ммоль/л, перемешивали в течение 1, 5, 10, 30, 60, 120 и 240 мин. Через указанные временные промежутки сорбент отделяли от раствора, и в фильтрате определяли концентрацию ионов Cs⁺.

Влияние концентрации азотнокислых солей щелочных металлов (натрия, калия) и аммония (марки «х.ч.») на степень извлечения ионов цезия при соотношении Т:Ж=1:1000 при температуре 20 °С, время перемешивания сорбента с соевым раствором – 3 ч.

Изотермы сорбции описывали уравнением Ленгмюра, константу Ленгмюра $K_{л(р)}$ определяли из графической зависимости сорбционной емкости сорбента от исходной концентрации сорбата в растворе по методике, описанной в [1].

Данные по кинетике сорбции ионов Cs⁺ анализировали с использованием кинетических моделей химических реакций псевдопервого и псевдо-второго порядков [2, 3].

Временные зависимости процесса сорбции проанализировали и с учетом уравнения для топохимических реакций Колмогорова–Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot t^n),$$

где α – степень извлечения ионов Cs⁺ из раствора; t – время сорбции; k – постоянная, определяющая константу скорости процесса сорбции; n – порядок реакции (k и n определены графически).

Кинетические зависимости в координатах $\ln(-\ln(1-\alpha))=f(\ln t)$ имеют вид прямых, а угол наклона определяет значение порядка реакции: при $n < 1$ процесс сорбции характеризуется как процесс, контролируемый диффузионными явлениями, а при $n > 1$ – как кинетический процесс. При $\ln t = 0$ на оси ординат отсекается отрезок пропорциональный значению $\ln k$. Из графической зависимости $\ln k$ от $1/T$ определена энергия активации процесса сорбции ионов Cs⁺ САК из водного раствора, которая оказалась равной для алюмосиликата с соотношением Si/Al=1 в пределах 1 кДж/моль, а для Si/Al=5 – 1,5 кДж/моль. В данном случае для реакции процесса сорбции с такой низкой энергией активации должна быть характерна слабая температурная зависимость, что и наблюдается в экспериментах.

Для исследуемого ряда САК характерна высокая степень извлечения ионов Cs⁺ из водных растворов – до 98 %. С учетом мольных долей ионов калия в полученных алюмосиликатах, максимальных

значений сорбционной емкости по ионам Cs^+ , ошибок измерений величин концентраций сорбата, массы сорбента и объема раствора, величина доли обмена ионов K^+ на ионы Cs^+ составляет более 80 %.

В исследуемом ряду САК наибольшее значение сорбционной емкости (более 4,0 ммоль/г) характерно для САК с соотношением Si/Al , равным 2. При исследовании влияния азотнокислых солей на сорбцию ионов Cs^+ установлено, что наибольшее влияние на степень извлечения ионов Cs^+ алюмосиликатами оказывают соли калия и аммония. Высокая степень извлечения ионов Cs^+ из растворов с концентрацией азотнокислого натрия с концентрацией 0,01 моль/л (до 78 %) установлена для всех САК, кроме алюмосиликата с соотношением Si/Al , равным 2. Определены кинетические параметры сорбции. Установлено, что время выхода на равновесные значения составляет несколько минут. Полученные наноструктурированные алюмосиликаты целесообразно использовать для очистки водных растворов с низким содержанием солей от ионов Cs^+ , а ввиду их нетоксичности, следует рекомендовать и для вывода цезия из организма животных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Шабалин И.А., Курявый В.Г. Использование синтетического алюмосиликата для сорбции ионов цезия // Химическая технология. 2013. Т.14, № 3. С. 185–192.
2. Coleman N.J., Brassington D.S., Raza A., Mendham A.P. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite // Waste Management. 2006. Vol. 26. P. 260–267.
3. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process Biochemistry. 1999. Vol. 34. P. 451–465.

Секция 5

*Радиохимические процессы,
технология радиоактивных веществ
и материалов*

Руководитель – академик *Мясоедов Б.Ф.*,
зам. руководителя – член-корр. *Тананаев И.Г.*,
ученый секретарь – к.х.н. *Винокуров С.Е.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВИДЕ НЕВОСТРЕБОВАННЫХ УРАН-ЦИРКОНИЕВЫХ ТВЭЛОВ

Алхимов Н.Б., Исаков В.П., Стефановский Д.В., Черкасов А.С.

ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»,

142100, г. Подольск, Московская область, Железнодорожная ул., д. 24,

e-mail: npo@sialuch.ru

Ключевые слова: выщелачивание урана, отходы, окисление, азотная кислота, плавиковая кислота, экстракция.

Классическим способом переработки урансодержащих циркониевых изделий является растворение U-Zr композиции в смеси азотной и плавиковой кислот в присутствии нитрата алюминия, комплексообразующего избыточный фтор-ион и последующей фильтрации раствора и экстракционного извлечения урана из раствора. Недостатком этого способа является необходимость перехода циркония в раствор, что обуславливает высокий расход плавиковой кислоты, необходимый для образования комплексного аниона $[ZrF_6]^{2-}$, что, в свою очередь, приводит к интенсивной коррозии дорогостоящего технологического оборудования.

Целью работы являлось снижение скорости коррозии химической аппаратуры в процессе растворения U-Zr изделий.

Для решения поставленной задачи исследован метод выщелачивания урана из отходов, основанный на различной растворимости оксидов металлов.

Существенным отличием представленного метода от классического является то, что перед операцией растворения отходы подвергали фрагментации до размера 20÷40мм, фрагменты окисляли на воздухе при температуре 1000÷1250°C в течение 8÷10 часов, а окисленные фрагменты обрабатывали 3÷6N азотной кислотой при соотношении фаз Т:Ж=1:(3÷6) в течение 4÷6 часов, при температуре 70÷90°C. Проведенная серия экспериментов, позволила установить, что указанная совокупность операций оказывается весьма эффективной при переработке отходов содержащих наряду с цирконием, так же алюминий и кремний. Высокотемпературное окисление при температуре 1000÷1250°C приводит к образованию оксидов ZrO_2 , SiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$ в кислотоустойчивой модификации. На-

против, уран, подвергающийся окислению в указанных условиях, сохраняет способность растворяться в азотной кислоте. Следует отметить, что конверсия металл→оксид, а также переход $UO_2 \rightarrow U_3O_8$, сопровождается возникновением внутренних напряжений (ввиду разницы фазовых объемов), что способствует дальнейшей дезинтеграции окисляемой композиции. Предварительная фрагментация отходов до размера фрагментов 20÷40 мм и дальнейшее окисление на воздухе при температуре более 1000°C, позволяет в течение 8÷10 часов полностью завершить этот процесс. Дальнейшее увеличение температуры окисления до величины более 1250°C не является целесообразным из-за образования кислотоупорных урансодержащих твердых растворов, а снижение менее 1000°C не обеспечивает полноту перехода образуемых оксидов в кислотоустойчивую модификацию. Обработка азотной кислотой, проведенная при указанных параметрах, обеспечивает полноту и селективность извлечения урана в нитратный раствор, который, после фильтрации, ввиду существенно меньшего содержания в нем циркония, алюминия и кремния, заключенных в нерастворенном остатке, может быть переработан, минуя экстракцию путем однократного пероксидного осаждения.

Данная технология обеспечивает извлечение урана более 98%. При этом нерастворенный остаток содержит менее 0,5 %масс. урана и может быть переведен в категорию низкоактивных РАО.

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ИОДА-131 ИЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

Астафуров В.И.

*ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности
и гигиены ФМБА России
123182 Москва, ул. Щукинская, 40, e-mail: vastafurov@mail.ru*

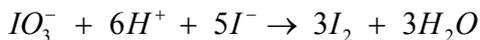
Ключевые слова: облученный уран, отработавшее ядерное топливо, высокоактивный раствор, иод-131, выделение.

Выделение иода-131 из высокоактивных растворов, получаемых после растворения облученного урана и отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) выполняют с целью получения специализированных препаратов иода-131 и для осуществления аналитического контроля процесса переработки ОЯТ.

Иод-131 извлекают из высокоактивного раствора методом жидкостной экстракции. Экстрагентом иода является органический растворитель. Для количественного выделения иода-131 из раствора необходимо обеспечить полноту перевода присутствующих в растворе химических форм иода в экстрагируемую молекулярную форму.

В классических методиках анализа для этой цели проводят достаточно трудоемкие окислительно-восстановительные процессы, трудно выполнимые при операциях с высокоактивными растворами в условиях защитных камер и боксов, например: окисление иодид-ионов до I_2 нитритом натрия, восстановление иодат-ионов до I_2 гидроксиламином, окисление иодид-ионов гипохлоритом натрия до иодат-ионов с последующим восстановлением иода (V) до молекулярной формы.

Исходя из специфики задачи выделения из раствора сложного радиохимического состава малых количеств радиоактивного изотопа элемента, автором доклада было предложено использовать в качестве носителя иода-131 смесь иодида и иодата калия. Данную смесь используют в виде раствора с pH выше 8-9. Исследуемый высокоактивный раствор перед внесением в него смеси иодида и иодата калия нейтрализуют и подщелачивают. После подкисления раствора протекает быстрая окислительно-восстановительная реакция с образованием молекулярного иода:



Данный методический прием использован в аналитическом контроле высокоактивных растворов [1] и в технологическом процессе [2].

Определение иода-131 в высокоактивных растворах, получаемых в процессе переработки ОЯТ.

К анализируемой пробе прибавляют гидроксид натрия до его концентрации $\sim 1,5$ моль/л, раствор смеси иодида и иодата калия с мольным отношением иодид- и иодат-ионов 5:1, выдерживают ~ 30 мин для изотопного перемешивания содержащихся в пробе и прибавленных изотопов иода, прибавляют раствор серной кислоты до концентрации 0,4-0,5 моль/л, экстрагируют выделившийся молекулярный иод четыреххлористым углеродом, промывают экстракт раствором серной кислоты и реэкстрагируют иод из органической фазы раствором гидроксида натрия. При необходимости, для дополнительной очистки иода-131 от примеси продуктов деления, повторяют операции его экстракции и реэкстракции. Активность иода-131 в реэкстракте измеряют гамма-спектрометрическим методом по гамма-линии с энергией 364,5 кэВ.

Для определения выхода иода-131 в измеряемый препарат реэкстракт после проведения гамма-спектрометрических измерений подкисляют и оттитровывают образовавшийся молекулярный иод раствором тиосульфата натрия. При анализе растворов различного состава с проведением двух операций экстракционной очистки выход иода-131 в реэкстракт составляет 80-95 %.

Использование смеси иодида и иодата калия в качестве носителя иода-131 обеспечивает необходимую точность анализа и снижает его трудоемкость.

Выделение иода-131 из раствора облученного урана с целью получения препаратов иода-131 для их практического использования.

Исходным объектом процесса является щелочной раствор в поглощательной ловушке, используемой для улавливания иода-131 в процессе растворения облученного урана.

Перед началом операции растворения урана в поглощательный раствор добавляют смесь иодид- и иодат-ионов в мольном отношении 5:1. После завершения операции растворения урана ловушку с

поглотительным раствором отсоединяют и переливают щелочной раствор в экстрактор.

При перемешивании нейтрализуют щелочной раствор раствором серной кислоты и прибавляют ее избыток до концентрации (0,4-0,5) моль/л.

Экстрагируют выделившийся молекулярный иод четыреххлористым углеродом. Полученный экстракт промывают раствором серной кислоты. Реэкстрагируют иод из органической фазы раствором гидроксида натрия.

Для дополнительной очистки иода-131 от продуктов деления повторяют операции его экстракции и реэкстракции.

Выход иода-131 из поглотительного щелочного раствора в реэкстракт определяют гамма-спектрометрическим методом по гамма-линии с энергией 364,5 кэВ. При проведении двух операций экстракционного выделения и очистки выход иода-131 в реэкстракт составляет ~80 %.

Полученный реэкстракт расфасовывают в стеклянные флаконы, герметично закрывают и отправляют потребителю. При необходимости, проводят изготовление сухих препаратов иода-131. Для этого погружают в реэкстракт кружки плотной двухслойной фильтровальной бумаги, пропитанные нитратом метилтриалкиламмония или нитратом аллилтриалкиламмония. Иод поглощается данным сорбентом. Кружки бумаги с поглощенным радионуклидом высушивают, помещают в стеклянные флаконы, герметично закрывают и отправляют потребителю.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Астафуров В.И., Беляев В.Д.* Экстракционно-радиометрическое определение иода-131 в высокоактивных растворах // Вторая Российская конференция по радиохимии: тезисы докладов. – Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1997. С. 310.
2. *Захаров Н.В., Астафуров В.И., Бокшиц В.Н., Поздеев В.В.* Разработка технологии выделения иода-131 из растворов облученного урана // Седьмая Российская конференция по радиохимии: тезисы докладов. – Димитровград: ООО ВДВ «ПАК», 2012. С. 220.

ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Бочкарева А.А., Шульц О.В., Макеева И.Р., Пугачёв В.Ю.,
Дубосарский В.Г., Кузнецова О.В., Дарина Л.Н., Пешкичев И.В.**

*ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»,
г. Снежинск, e-mail: a.a.bochkareva@vniitf.ru*

Ключевые слова: Термодинамическое моделирование, химические технологии.

В РФЯЦ-ВНИИТФ разрабатывается программный модуль, предназначенный для термодинамического моделирования высокотемпературных процессов. Основными функциями модуля являются: работа с базой термодинамических данных, расчёт термодинамических параметров отдельных реакций и расчёт химического равновесия в многокомпонентных многофазных системах.

Основой любой технологии являются сведения о равновесных составах и диаграммах состояния систем химических веществ (элементов), участвующих в физико-химических превращениях в заданных условиях. Получить такие сведения возможно двумя путями: экспериментальными методами либо с помощью термодинамического моделирования. Экспериментальные методы чрезвычайно трудоёмки и требуют больших временных затрат для их проведения и интерпретации (особенно для многокомпонентных систем). В связи с этим методы термодинамического моделирования предпочтительнее при условии контроля расчётных результатов экспериментом.

Термодинамическое моделирование опирается на справочные данные о термодинамических свойствах веществ (зависимости энергии Гиббса, теплоёмкости, энтропии, энтальпии от температуры). Для расчётов химического равновесия в многокомпонентных многофазных системах в программном модуле используются алгоритмы минимизации энергии Гиббса.

Программный модуль создан на базе среды Microsoft .NET Framework 4.0 на языке C# 4.0, использует очень быструю автономную СУБД SQLite, а также современную систему построения интерактивного пользовательского интерфейса Windows Presenta-

tion Foundation (WPF 4.0) и рассчитан на работу в операционных системах Windows XP/Vista/7/8.

Программный модуль позволяет работать с базой данных термодинамических свойств индивидуальных веществ, рассчитывать химически равновесные составы для заданных начальных условий, визуализировать и экспортировать результаты расчетов.

Пользовательский интерфейс, представленный на рисунке 1, обеспечивает простой доступ к основным функциям модуля, которые соответствуют решаемым пользователем задачам.



Рис. 1. Стартовое окно модуля термодинамического моделирования

На рисунке 2 приведен пример применения программного модуля термодинамического моделирования для расчета равновесного состава системы $2C+O_2+6H_2$ в заданном интервале температур.

Программный модуль позволяет проводить оценки исходного состава (качественного и количественного), оптимального температурного режима процесса, аппаратного оформления (выбор материалов и размеров аппаратов) для получения продукта заданного состава, прогнозировать результаты высокотемпературных воздействий, определять возможность использования новых перспективных технологий и оценивать возможности модернизации уже используемых.

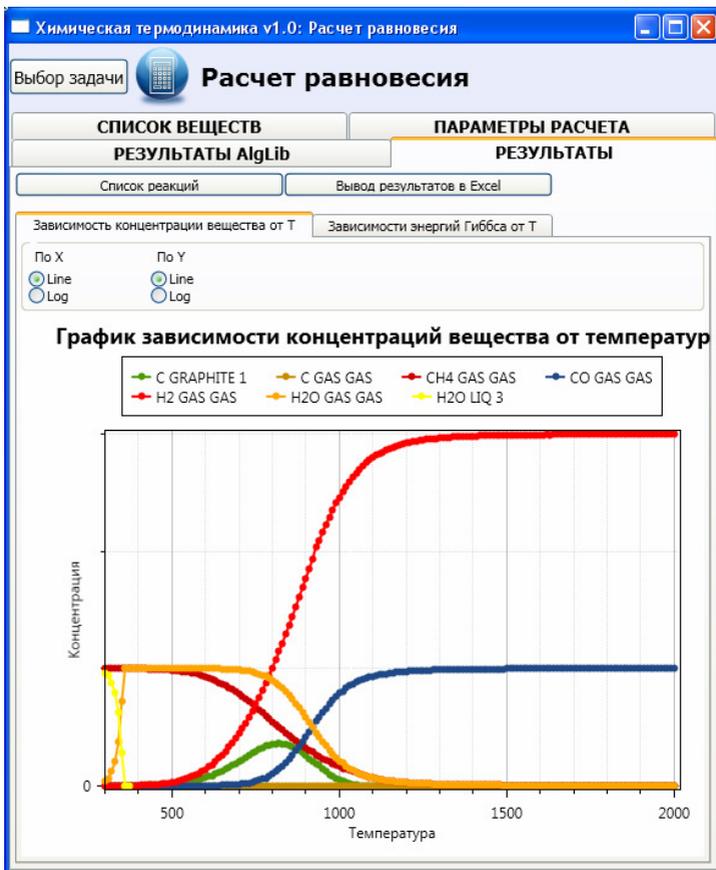


Рис. 2. Пример расчета равновесного состава системы $2C+O_2+6H_2$

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФОСФАТНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВАО И САО

Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук,
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19, e-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com*

Ключевые слова: радиоактивные отходы, иммобилизация, магний-калий-фосфатная матрица.

Деятельность предприятий ЯТЦ атомной отрасли при обращении с ОЯТ и при выводе из эксплуатации ЯРОО приводит к необходимости обращения с РАО широкой номенклатуры, содержащих актиниды и другие долгоживущие радионуклиды, чем представляют экологическую опасность для человека и окружающей среды. Дальнейшее развитие атомной энергетики страны невозможно без совершенствования методов иммобилизации РАО в оптимальных консервирующих матрицах.

Эффективное кондиционирование РАО может быть проведено при использовании матриц – аналогов фосфатных минералов, имеющих высокую физико-химическую стабильность в геологической среде и содержащих десятки массовых процентов естественных радионуклидов (уран, торий) [1,2].

Проведены научные исследования и разработки по иммобилизации щелочных ВАО из хранилищ «исторических» отходов и слабосолевых актинисодержащих САО ФГУП «ПО «Маяк» в калий-магний-фосфатных матрицах (рис. 1). К основным достоинствам полученных матриц относятся: 1) высокая гидролитическая устойчивость к выщелачиванию актинидов (индекс выщелачивания не менее 13), а также цезия, стронция и других радионуклидов отходов (табл. 1); 2) получение матриц при комнатной температуре и с использованием оборудования, используемого в технологии цементирования, что избавляет от необходимости новых конструкторских решений; 3) радиационная устойчивость к излучению и механическая прочность; 4) мобильность и возможность масштабирования метода.



Рис. 1. Магний-калий-фосфатные компаунды с имитаторами РАО ФГУП «ПО «Маяк» (объем 20 л)

Таблица 1. Индексы и скорости выщелачивания радионуклидов из магний-калий-фосфатных компаундов

Нуклиды	Индекс выщелачивания	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сутки)
²³⁷ Np	12.8-13.6	(9.4...19)·10 ⁻⁷
²³⁹ Pu	13.5-14.4	(4.1...16)·10 ⁻⁷
²⁴¹ Am	14.6	3.1·10 ⁻⁷
⁹⁰ Sr	10.9-13.2	(6.0...37)·10 ⁻⁶
¹³⁷ Cs	11.4-13.3	(6.1...280)·10 ⁻⁷
⁹⁹ Tc	9.9	1.6·10 ⁻⁴
¹³¹ I	11.2	6.8·10 ⁻⁵
⁷⁵ Se	9.6	4.6·10 ⁻⁴

Работа выполнена при поддержке РНФ (16-13-10539).

ЛИТЕРАТУРА

1. Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyuntchev O.M. et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices // J. Nuclear Materials. 2009. Vol. 385. P. 189-192.
2. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Иммобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 3. С. 81-88.

МЕЖФАЗНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

*Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
301665 Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д.8
e-mail: Elena-Golubina@mail.ru*

Ключевые слова: взвеси межфазные, накопление, редкоземельный элемент, экстракция

При контакте двух несмешивающихся жидкостей неравновесной экстракционной системы, содержащей распределяемый компонент, происходит перераспределение компонентов между фазами системы, при этом формируется динамический межфазный слой (ДМС), который представляет собой переходную область со свойствами, отличающимися от свойств фаз. В этой переходной области системы протекает множество межфазных процессов, оказывающих влияние и на термодинамику, и на кинетику экстракции. В частности, формирование сначала межфазных пленок, а затем взвесей приводит не только к снижению скорости экстракции, но и к потере извлекаемого элемента и экстракционного реагента. Поэтому поиск методов их удаления или уменьшение их накопления в экстракционных системах представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Объектами исследования настоящей работы являлись гетерогенные системы: водный раствор хлорида редкоземельного элемента (РЗЭ) (Pr(III), Nd(III), Er(III), Ho(III) или Yb(III)) pH 5,3 / Д2ЭГФК в разбавителе (гептан, толуол, тетрахлорметан).

В процессах экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) протекают химические реакции между катионом извлекаемого элемента и экстракционным реагентом. Образующиеся молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида способны не только к коагуляции, но и полимеризации, а, следовательно, формировать структуру в переходном слое экстракционной системы.

Межфазные образования наблюдаются визуально. Проявляются они по-разному. Это и конденсированные межфазные пленки, и гели, и взвеси сложной структуры. Они образуются в том случае, ко-

гда процесс экстракции сопровождается спонтанной поверхностной (межфазной) конвекцией, вызванной энергетической неоднородностью в переходном слое. Если система далека от состояния равновесия, интенсивность поверхностной конвекции велика, возможно частичное диспергирование жидкости и в материал межфазного образования могут попадать ее частицы. Заметим, что интенсивность межфазной конвекции зависит не только от абсолютных концентраций извлекаемого элемента и экстракционного реагента, но и от соотношения их концентраций, причем эта зависимость является сложной.

Реологические свойства материала межфазных образований зависят от природы извлекаемого элемента. В случае экстракции РЗЭ цериевой подгруппы он обладает эластичными свойствами, способен претерпевать значительные деформации без механического разрушения. В системах с РЗЭ иттриевой подгруппы, напротив механическая прочность невелика, материал межфазных образований претерпевает механическое повреждение. Такое различие в свойствах указывает на разный тип структур самогенерирующихся межфазных образований в этих системах.

Материал межфазных образований может быть изъят из переходного слоя, например, с помощью металлической иглы, или металлического кольца, помещаемого до контакта фаз на межфазную поверхность жидкость / воздух. Материал межфазных образований может быть нанесен на поверхность какого-либо носителя, например, стеклянной или металлической пластины, поверхность ткани. При этом можно воспользоваться методом аналогичным тому, который применяют при извлечении пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Материал межфазных образований способен к адгезии на стенках технологического оборудования, в трубопроводах и может приводить к заметной потере извлекаемого элемента. Как показывает опыт, в ДМС может накапливаться до 30 % от первоначального количества извлекаемого элемента в экстракционной системе. Причем накопление зависит от начальной концентрации извлекаемого элемента, экстракционного реагента, рН водного раствора, природы извлекаемого элемента и разбавителя. В системах с более полярным разбавителем РЗЭ в ДМС накапливается меньше. Увеличение концентрации Д2ЭГФК в исходной органической фазе при прочих равных условиях приводит к снижению накопления Ln(III) в ДМС.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Горячев И.А., Хамдеев М.И.

Акционерное общество «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград, Западное шоссе, д. 9, Ульяновская область, Россия, 433510; e-mail: gruv086@rambler.ru

Ключевые слова: Спектральный анализ, определение щелочных металлов, отработавшее ядерное топливо.

Одним из видов твёрдых высокоактивных отходов, образующихся в пирохимических процессах фракционирования отработавшего ядерного топлива, является отработавший расплав хлоридов щелочных металлов на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ с накопленными продуктами деления. Данный вид отходов ввиду высокой растворимости в воде требует разработки специальных методов обращения.

Для многократной регенерации и возвращения в цикл производства отработавшего хлоридного расплава используется его очистка от продуктов деления сорбционными методами. Чтобы решить эту задачу, предложено использовать сорбент цеолит NaA отечественного производства для отделения хлоридных расплавов от щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов. В связи с этим возникает необходимость в контроле качественного и количественного состава используемого расплава на содержание Na, Cs, K, Li.

Все исследования проводились атомно-эмиссионным спектральным методом с дуговым источником спектров.

Цель: Исследование в обоснование методики определения щелочных металлов в хлоридных расплавах пирохимической переработки ОЯТ.

Задачи:

1. Исследовать влияние концентрации плава $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ на определение элементов Na, Cs.
2. Исследовать влияние концентрации буфера NaCl на определение элементов K, Li.

3. Изучить оптимальные условия и режимы определения щелочных металлов атомно-эмиссионным спектральным методом.

1. Исследование влияния концентрации плава $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ на определение элементов Na, Cs.

Первым аспектом данной работы являлось установление рабочей концентрации плава. Концентрация солевого плава в образцах варьировалась от 10 до 100 г/л, что значительно превышало содержание примесей и, соответственно, влияло на сигнал определяемых элементов за счет матричного эффекта.

Исследования проводили с использованием заранее приготовленного раствора плава $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ концентрацией 50 г/л. Приготовили серию стандартных растворов с различным содержанием плава и определяемых примесей: [Na, Cs] – 1, 3, 10 мг/л, C[плав] – 0, 0,5, 1, 3, 6, 10, 15, 20 г/л.

По полученным в ходе исследований данным было проведено сравнение зависимости интенсивности спектральных линий определяемых элементов от концентрации солевого плава. Интенсивность спектральных линий Cs возрастала при изменении концентрации солевого плава от 0,5 г/л до 6 г/л. Интенсивность спектральных линий Na возрастала при изменении концентрации солевого плава от 1 г/л до 10 г/л. Большие концентрации солевого плава, по сравнению с установленными, ведут к самообращению спектральных линий определяемых элементов.

Так как имеется необходимость в одновременном определении Na, Cs решено в дальнейшей работе использовать компромиссное количество матрицы в образцах – 6 г/л.

2. Исследование влияния концентрации буфера NaCl на определение элементов K, Li.

Вторым аспектом данной работы являлось установление оптимальной концентрации буфера NaCl для определения Li и K.

Влияние состава пробы на интенсивность линий K, Li оказывается иногда очень значительным. Поэтому возникает потребность в использовании буфера. Наибольшее влияние на интенсивность линий Li и K оказывает присутствие в пробах хлоридных солей Na и K. Использование в качестве буфера KCl невозможно, так как калий является определяемой примесью. Следовательно, для определения Li и K в качестве буфера был выбран NaCl. Оптимальная

концентрация буфера, нивелируя влияние матрицы, делает поступление ионов Li, K в зону разряда плавным и не растянутым во времени. Это приводит к увеличению значения сигнал/фон.

Исследования проводили с использованием заранее приготовленной серии стандартных растворов с различным содержанием буфера NaCl и определяемых примесей: [K, Li] – 0,3, 1, 3, 10, 30, 100 мг/л, [NaCl] – 0, 0,5, 1, 3, 6, 10, 15 г/л.

В ходе анализа было проведено сравнение зависимости интенсивности спектральных линий определяемых элементов от концентрации буфера NaCl. Результаты сравнения показали, что оптимальная концентрация буфера NaCl при определении Li и K является 1 г/л. Дальнейшее повышение концентрации буфера не ведет к логарифмическому повышению интенсивности поступления ионов Li и K в зону разряда, а на концентрациях примесей в 30 и 100 мг/л приводит к самообращению спектральных линий. При концентрации буфера 10-20 г/л на торце электродов образуются массивные рыхлые осадки, которые приводят к ухудшению спектральных характеристик анализа. А именно: резко уменьшается процент использования пробы в плазме дуги за счет механического распыления сухого остатка.

3. Определение оптимальных условий и режимов проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа щелочных металлов.

Было изучено влияние параметра тока от 5 А до 16 А на характер и скорость поступления атомов в зону разряда. После изучения кинетических зависимостей для определения Na, Cs, Li, K решено остановиться на дуге переменного тока с силой в 12 А и временем экспозиции в 20 с. Дальнейшее повышение времени экспозиции нецелесообразно по причине уменьшения отношения сигнал/фон.

Проведенные исследования по оптимизации комбинированной методики позволят определять щелочные металлы в составе групп: Na, Cs и Li, K в технологических солевых продуктах пирохимической переработки ОЯТ.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАТРИЙ-АЛЮМО(ЖЕЛЕЗО)-ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ
ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДОВ**

**Данилов С.С.¹, Стефановская О.И.², Стефановский С.В.²,
Винокуров С.Е.¹, Мясоедов Б.Ф.^{1,2}**

¹ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

²ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
e-mail: danilov07992@gmail.ru

Ключевые слова: актиниды, отходы высокоактивные, отработавшее ядерное топливо, матрицы, выщелачивание, остекловывание.

Остекловывание жидких высокоактивных отходов (ВАО) является эффективным методом перевода радионуклидов ВАО, прежде всего актинидов, в стабильную форму, пригодную для долговременного и экологически безопасного хранения. В России ВАО отверждают в натрий-алюмо-фосфатном стекле. Ранее было установлено, что алюмофосфатное стекло способно включать большее количество поливалентных переходных элементов, а также сульфатов и хлоридов, чем боросиликатное, но оно менее устойчиво к кристаллизации и имеет более короткий интервал вязкости расплава[1]. Часть ВАО от выполнения оборонных программ, не подвергнутые переработке к настоящему моменту, содержат значительное количество железа. В этой связи стекла, которые будут получены при остекловывании таких отходов по своему составу будут натрий-алюмо(железо)-фосфатными.

Понимание поведения актинидов в высокотемпературных процессах иммобилизации имеет практическое значение для повышения уровня безопасности долговременного хранения высокоактивных отходов, синтезе новых стекол и стеклокерамик, содержащих актиниды.

Цель данной работы состояла в определении физико-химических свойств натрий-алюмо(железо)-фосфатной матрицы. Синтез матриц проводился с исследованием влияния содержания примеси железа на свойства матрицы. Далее исследовали влияние

имитаторов (Eu, Ce, La, Gd) и реальных (Np, Pu) компонентов ВАО на выбранный оптимальный состав матрицы. Анализ состава полученных стекол выполнен рентгеновскими и спектральными методами, определение гидролитической устойчивости в соответствии с международным стандартом РСТ и российским ГОСТ Р 52126-2003 [2].

Синтезирован и установлен оптимальный состав алюмо(железо)-фосфатного стекла, мол. %: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$, обладающего наибольшей гидролитической и кристаллизационной устойчивостью. Показано, что частичная замена алюминия на железо позволяет включать, как минимум, до 33 масс. % UO_3 , при этом скорости выщелачивания структурообразующих (Na, Al, Fe, P) элементов из полученных образцов стекла находятся в пределах 10^6-10^7 г/(см²·сут). Оработана методика синтеза актинидсодержащих стекол и получены образцы стекла выбранного оптимального состава, содержащие 0,5 масс. % Pu-239 и Np-237, для последующего изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 14-13-00615).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дмитриев С.А., Стефановский С.В.* Обращение с радиоактивными отходами: Учеб.Пособие/ РХТУ им. Д.И.Менделеева. М., 2000. 125 с.
2. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания, М.: Госстандарт России, 2003.

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ "30%ТБФ -ИЗОПАР-М -HNO₃"

Дживанова З.В., Скворцов И.В. Белова Е.В.

ФГБУН ИФХЭ РАН, 119071, e-mail: zdzhivanova@yandex.ru

Ключевые слова: переработка ОЯТ, пожаровзрывобезопасность, экстракционные технологии.

Работа посвящена изучению термической устойчивости двухфазной экстракционной системы "30%ТБФ -Изопар-М -HNO₃" и определению параметров её газовыделения при атмосферном давлении в зависимости от температуры, концентрации азотной кислоты и дозы предварительного облучения с целью определения безопасных условий работы. Опыты по термоокислению двухфазных систем проводили в интервале температур термостата от 70 до 110°C. Верхняя температурная граница для исследованных двухфазных водно-органических систем ограничена температурой кипения водной фазы в открытых сосудах, которая для применявшихся растворов азотной кислоты составляет 110-115°C. Объем исследуемого образца составлял 10 мл.

Предварительное облучение насыщенных азотной кислотой (4; 8 и 12 моль/л) образцов ТБФ в Изапаре-М проводили на линейном электронном ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка ≤800 мкА, ширина развертки 245 мм, частота развертки 1 Гц) (ЦКП ИФХЭ РАН). Пучок ускоренных электронов сканировали вдоль вертикальной оси сосуда с раствором. Мощность дозы в зависимости от плотности образца и скорости перемещения его через пучок электронов в среднем составляла 1.2 кГр/с. Органические растворы облучали до доз 0,5; 1 и 2 МГр.

В необлученных двухфазных системах «ТБФ в Изапаре-М – водный раствор HNO₃» заметное газовыделение наблюдается уже при концентрациях азотной кислоты в водной фазе менее 8 моль/л и температурах ниже 90°C. Максимальная скорость газовыделения незначительно возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты, но в разы – с ростом температуры. Объемы выделившихся

газов значительно увеличиваются по мере повышения температуры нагрева и роста концентрации азотной кислоты, достигая при $C_{\text{HNO}_3} = 12.0$ моль/л величины 36 л_г/л_ж, что в 4 раза превышает газовыделение из системы с разбавителем С13 при аналогичных условиях. Однако максимальная скорость газовыделения в Исопаре-М значительно меньше, чем для разбавителя С13 [1]. Предварительное облучение исходного 30% раствора ТБФ в Исопаре-М снижает температуру начала заметного газовыделения до 70°C, индукционный период при этом отсутствует, но заметно усиливается газовыделение

В двухфазных водно-органических системах газовыделение при указанных температурах происходит без индукционного периода. Скорости газовыделения после прохождения максимума снижаются до стационарных величин с уровнями, зависящими от температуры термолиза и значительно превышают значения для однофазных систем. При температурах термолиза двухфазных систем ниже 90°C массоперенос азотной кислоты из водной фазы в органическую компенсирует расход кислоты в окислительных процессах. При температурах выше 110°C скорости окислительных процессов в органической фазе превышают скорость диффузии кислоты из водной фазы, что приводит к медленному снижению концентрации HNO_3 в органической фазе и, как следствие, к снижению уровня газовыделения.

В результате исследования выявлено, что, несмотря на значительное содержание окислителя, не создаются условия для развития автокаталитического окисления, приводящего к тепловому взрыву. Показано, что в открытых сосудах реализуются большие теплотери за счет испарения и кипения компонентов системы, при этом перемешивание фаз выделяющимися газообразными продуктами препятствует протеканию в органической фазе автокаталитических экзотермических процессов с саморазогревом смеси. Кроме того, накопление значительных количеств окислителей в органической фазе при нагревании в открытых сосудах не происходит, т.к. активный окислитель – диоксид азота – удаляется в газовую фазу, вместе с продуктом реакции – окисью азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения с ИФХЭ РАН, уникальный идентификатор RFMEFI60414X0153.

ЛИТЕРАТУРА

Z. V. Dzhivanova, E. V. Belova, G. P. Tkhorzhnitskii, D. I. Danilin, M. I. Kadyko, B. F. Myasoev, B. Ya. Zilberman, I. V. Blazheva, N. D. Goletskii, A. A. Murzin, D. V. Ryabkov Radiation resistance of hydrocarbon diluents of tributyl phosphate in a two-phase system and carbonate regeneration of the solvent. Radiochemistry. V. 57, Issue 2, 1 March 2015, P. 143-151.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ-137
ИЗ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ
КОМПОЗИТНЫМИ ФЕРРОЦИАНИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ**

Егорин А.М., Токарь Э.А., Тананаев И.Г., Земскова Л.А.

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159*

Ключевые слова: радионуклиды, цезий, хитозан, ферроцианиды металлов, сорбция, жидкие радиоактивные отходы.

В связи с необходимостью извлечения цезия-137 из природных и сточных вод предпринимаются многочисленные попытки разработки эффективных и дешевых способов его концентрирования и выделения.

Эти способы осуществляются с использованием неорганических ионообменников, в том числе ферроцианидов переходных металлов (ФОЦ). Непосредственно использование легко пептизируемых и механически непрочных порошков ФОЦ затруднено вследствие сложности отделения дисперсий частиц сорбентов от очищаемых растворов. Их применение в динамических режимах осложнено слеживанием с увеличением гидравлического сопротивления.

По этой причине для обеспечения большой поверхности контакта микрочастиц сорбента с раствором частицы сорбента осаждают (пришивают) на подходящий носитель или иммобилизируют в пористые матрицы, например, минеральные оксиды или цеолит. Подходящими носителями являются биополимеры альгинат и хитозан – полисахариды, получаемые из возобновляемых источников. Кроме того, хитозан легко может быть кондиционирован в различных формах (гранулы, мембраны, волокна, трубки, пены и губки).

Другую группу сорбентов представляют гибридные материалы, в которых ФОЦ включен в органическую матрицу (полимер, ионообменная смола, целлюлоза). Активный компонент в таких случаях может быть внесен в полимер в виде твердого порошка, либо синтезирован одновременно с отверждением полимера. Второй способ получения гибридного сорбента способствует более равномерному распределению активной составляющей по объему и повышает ус-

тойчивость сорбента в процессе очистки.

В данной работе ФОЦ переходного металла были получены по реакции двух прекурсоров ферроцианида калия и соли переходного металла (Ni, Cu, Zn) в присутствии хитозана с одновременным осаждением (флокуляцией) последнего в щелочной среде в виде полиоснования. Осадок был отфильтрован под вакуумом, промыт водой, высушен на воздухе и прогрет при 100–120 °С в течение 1–4 часов. Такой способ приготовления обеспечивает устойчивость сорбента, в частности в щелочной среде, благодаря высокой химической стабильности хитозана в щелочи в отличие от некоторых минеральных носителей. Кроме того, хитозан-ферроцианидные сорбенты (ХФС) могут быть использованы для очистки высокоминерализованных растворов типа морской воды.

Полученные сорбенты были испытаны для извлечения цезия из модельного раствора, содержащего 250 г/дм³ NaNO₃ и из морской воды, оба раствора мечены радионуклидом цезия-137, удельная активность 150-600 Бк/см³.

Исследование влияния комплексообразующих веществ на устойчивость сорбента проводили в присутствии 0.1 г/дм³ C₂O₄⁻ (в виде оксалата натрия) или 0.1 г/дм³ Трилона Б. Эксперименты проводили в статических условиях при соотношении Т : Ж = 1 : 1000, масса навески сорбента 0.05 г.

Приведенные в таблице 1 результаты испытаний сорбентов в статических условиях показывают, что по полученным значениям коэффициентов распределения K_p композиционные сорбенты по эффективности извлечения из морской воды могут быть размещены в ряд ХФС никель-калий > ХФС медь-калий > ХФС цинк-калий.

Таблица 1. Сорбционно-селективные характеристики ХФС в морской воде

	ХФС никеля-калия	ХФС меди-калия	ХФС цинка-калия
Переходный металл	Никель(II)	Медь(II)	Цинк(II)
K _p цезия-137 (см ³ /г)	10 ⁵ – 10 ⁶	6×10 ⁴ – 2×10 ⁵	5×10 ³ – 1×10 ⁴

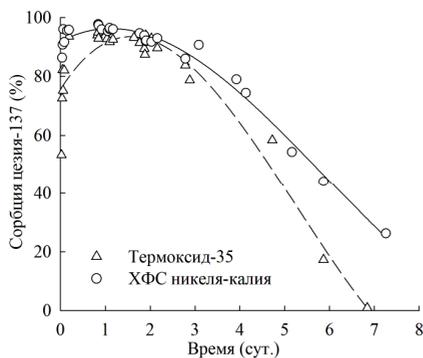


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции цезия-137 из раствора NaNO_3 , pH 13

в растворе NaNO_3 (pH 13) в течение длительного времени показывают, что через 2–3 суток отмечается десорбция цезия-137, что свидетельствует о разрушении обоих сорбентов. Полученные результаты указывают на сопоставимую устойчивость Термоксида-35 и ХФС никеля-калия, рисунок 1.

Ресурс сорбентов в динамическом режиме при пропускании модельного раствора со скоростью 7.5 колоночных объемов в час через колонку, содержащую 1 см³ сорбента, приведен в таблице 2.

Таблица 2. Ресурс ферроцианидных сорбентов (колоночные объемы) в динамических условиях

Состав раствора	NaNO_3		NaNO_3 C_2O_4^-		NaNO_3 Трилон Б	
	11	13	11	13	11	13
ХФС никеля-калия	>950	450	>1000	295	>1000	270
Термоксид-35	>1000	305	>1000	268	>1000	190

Стабильность и эффективность исследуемых сорбентов ХФС никеля-калия и Термоксида-35 обусловлена природой переходного металла, матрицы и зависит от pH раствора.

Стабильность сорбционного материала в исследуемых средах может быть оценена по двум типам критериев: а) высвобождение Ni/Cu/Zn или Fe(II, III) в раствор в процессе сорбции или б) по выделению цезия-137 в раствор с повышением его активности при разрушении сорбента.

Результаты исследования устойчивости сорбентов ХФС никеля-калия и Термоксида-35

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ УДАЛЕНИЯ ОКИСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА С ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРАНСПОРТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПЕРЕВОЗКИ ОЯТ

Ерофеева М.В., Козина Ю.В.

*ФГУП «ПО «Маяк», ЦЗЛ,
г. Озёрск, Челябинская область, ул. Ермолаева, д.18
e-mail: cpl@po-mayak.ru*

Ключевые слова: Коррозия, ультразвуковая очистка, углеродистая сталь, окисные отложения.

Транспортное оборудование после перевозки облученного ядерного топлива (ОЯТ) подвергается дезактивации и ремонту, в результате чего на его поверхностях появляются коррозионные отложения, особенно в местах отслоения лакокрасочных покрытий. При подготовке оборудования к рейсу участки с коррозионными отложениями зачищаются вручную с помощью металлических щеток, после чего окрашиваются. Данная операция является длительной и трудоемкой. Снижению трудовых и временных затрат может способствовать использование ультразвука для обработки углеродистой стали, имеющей на поверхности коррозионные отложения.

Цель работы заключалась в оценке возможности удаления с помощью ультразвука продуктов коррозии с поверхности транспортных контейнеров, изготовленных из углеродистой стали.

В основном, коррозионные отложения на углеродистых сталях состоят из трех слоев различных окислов железа: FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ или их смешанных кристаллов. Соотношение между двух- и трехвалентным железом меняется по толщине слоя, причем в слоях, прилегающих к металлу, преобладает двухвалентная форма.

Согласно классификации загрязнений, продукты коррозии относятся к кавитационно не стойким, прочносвязанным с очищаемой поверхностью загрязнениям, способным химически взаимодействовать с агрессивными жидкостями.

Для удаления продуктов коррозии обычно применяют химическое травление растворами минеральных кислот с концентрацией от 10 до 20 %. Однако, травление металла в акустическом поле существенно ускоряется по сравнению с химическим травлением

вследствие механического разрушения окислов кавитационными пузырьками. Кроме того, благодаря звукокапиллярному эффекту обеспечивается непрерывное поступление свежих порций раствора через образующиеся поры и трещины в окисной пленке к поверхности металла и интенсифицируется процесс отделения окислов за счет взаимодействия металла с травильным раствором. Таким образом, при использовании ультразвука возможно снизить концентрацию кислот в травильных растворах и уменьшить время обработки.

Интенсивность кавитационных разрушений, а значит и очистка загрязнений, зависит от температуры растворителя. Каждый растворитель имеет свою оптимальную температуру, при которой достигается максимальная эффективность ультразвукового воздействия.

Поскольку окисные отложения на транспортном оборудовании могут иметь остаточное радиоактивное загрязнение, для их удаления использовали растворы для дезактивации углеродистых сталей на основе сульфаминовой и щавелевой кислот. Растворы на основе данных кислот эффективны при дезактивации пораженных коррозией углеродистых сталей.

Результаты экспериментов подтвердили целесообразность применения ультразвуковой очистки для удаления окисных отложений с поверхностей транспортного оборудования, изготовленного из углеродистой стали. Выявлено, что наиболее предпочтительным является раствор сульфаминовой кислоты с концентрацией 3 г/дм³ с добавлением в качестве ингибитора коррозии – тиомочевины с концентрацией 2 г/дм³. Ультразвуковая обработка должна проводиться при температуре раствора (60 ± 5) °С, длительность обработки должна составлять от 10 до 30 мин в зависимости от начального количества окисных отложений. Рабочий раствор можно использовать многократно, при достижении в растворе концентрации взвешенных частиц, представляющих собой отделенные от поверхности фрагменты коррозионных отложений, равной 2,6 г/дм³, необходимо провести фильтрацию рабочего раствора и корректировку химического состава, либо полную его замену.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДИЦИНСКИХ РАДИОИЗОТОПОВ НА УСКОРИТЕЛЯХ ПРОТОНОВ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ

Жуйков Б.Л.

*Институт ядерных исследований РАН
117312, Москва, пр. 60-летия Октября, 7А, e-mail: bz@inr.ru*

Ключевые слова: Радиоизотопы, ускоритель протонов, ядерная медицина, стронций-82, рубидий.

Получение радионуклидов на пучках протонов средних энергий (70-200 МэВ) – одно из самых перспективных и интенсивно развиваемых в мире направлений, призванное в значительной мере обеспечить потребности ядерной медицины в изотопах для диагностики и терапии. В Институте ядерных исследований РАН (ИЯИ РАН, г. Троицк-Москва) действует линейный ускоритель протонов – единственная установка такого типа в Европе и Азии. В начале 90-х годов в институте была создана крупнейшая установка по получению изотопов на пучке протонов с энергией 160 МэВ, которая и сейчас нарабатывает существенную часть определенной изотопной продукции в мире. В других странах действует всего несколько такого типа установок: LANL и BNL в США, TRIUMF в Канаде, iThemba в Южной Африке, ARRONAX во Франции. В Италии, Корее, США – сооружаются новые установки.

В ИЯИ РАН на основе исследований и разработок совместно с партнерами созданы оригинальные технологии по получению радионуклидов для медицинской диагностики и терапии: стронция-82, олова-117м, селена-72, актиния-225 и др. Эти новые для ядерной медицины радионуклиды призваны в ближайшем будущем в существенной степени заменить традиционно используемые. Они не могут быть получены в больших количествах на ядерных реакторах и на циклотронах низких энергий.

Технология получения радионуклидов включает в себя: (1) облучение массивных мишеней в герметичной оболочке интенсивным пучком протонов (током не менее 100 мкА); (2) селективное химическое выделение целевого радионуклида из этих мишеней и очистку от множества других радионуклидов, так-

же образующихся при данной энергии протонов; (3) приготовление радиофармпрепаратов или генераторов медицинских изотопов.

На протонах средних энергий можно получать самые разнообразные медицинские радионуклиды. Однако только некоторые из них имеет смысл производить таким образом с коммерческой точки зрения. Наиболее важным радионуклидом здесь является стронций-82 ($T_{1/2}=25,5$ дн.), который используют для приготовления генераторов короткоживущего дочернего рубидия-82 ($T_{1/2}= 1,3$ мин.). ^{82}Rb вводят в кровеносную систему пациентов и диагностируют с помощью позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) различные кардиологические, а также некоторые онкологические заболевания.

В ИЯИ РАН разработана технология получения ^{82}Sr из массивных мишеней металлического рубидия, что обеспечивает высокую производительность. Стронций извлекают из рубидия методом прямой сорбции из жидкого металла на поверхность, нагретую до 300°C . Механизм процесса сложный и определяется образованием и разрушением коллоидных частиц оксидов в расплавленном металле. Эта технология уже реализована в ГНЦ РФ-ФЭИ (г. Обнинск) и во французском центре ARRONAX (г. Нант), ее планируют использовать также и в США. Разрабатывается более производительный вариант технологии с мишенью металлического рубидия, циркулирующего по контуру во время облучения на ускорителе и извлечением ^{82}Sr в режиме «онлайн». Лабораторная модель уже действует. Запуск такой установки на новом циклотроне с энергией протонов 70 МэВ может обеспечить удвоение мирового производства стронция-82 и полное удовлетворение как национальных, так и зарубежных потребностей в этом дефицитном продукте.

Изучение сорбции ультрамикрочастиц радионуклидов из других жидких металлов (свинец, серебро) показало, что в этих системах идут процессы с совершенно иными физико-химическими закономерностями. Извлечение радионуклидов сорбцией из жидких металлов может иметь значение также в проекте по трансмутации ядерных отходов, проекте термоядерного реактора ITER и др.

Другой реализованный нетрадиционный подход к химическому выделению радионуклидов из облученных мишеней – возгонка с

использованием высокотемпературного взаимодействия с химически активной стационарной фазой и термохроматографического разделения. Этот подход применяется нами для выделения медицинского радионуклида ^{72}Se из облученных мишеней GaAs, выделения ^{223}Ra из мишеней металлического Th, а также при получении радионуклидов немедицинского назначения – ^{109}Cd из мишеней In и ^{22}Na из мишеней Al.

В тоже время, для выделения вышеуказанных и других важнейших медицинских радионуклидов (в частности, ^{225}Ac из мишеней металлического Th, $^{117\text{m}}\text{Sn}$ из мишеней Sb и TiSb) используются и традиционные методы ионного обмена, экстракции и экстракционной хроматографии.

По разработанным методам и технологиям имеется 25 российских и зарубежных патентов, в том числе, 8 – американских. Многие сотни тысяч пациентов в мире уже прошли диагностику с использованием радионуклидов, полученных в ИЯИ РАН, а еще больше – с помощью новых разработанных нами технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. B.L. Zhuikov. Production of medical radioisotopes in Russia: status and future. A review. Appl. Radiat. Isotop. 2014. V.84, P. 48-56.

ОБРАБОТКА ЖРО ПРОИЗВОДСТВА КАДМИЯ-109 ОСАДИТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Зарубо А.М.

ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований Сосны»
НАН Беларуси, Минск, Беларусь, 220109
e-mail: zarubaalex@gmail.com

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, осадительные методы, кадмий-109.

Изотоп ^{109}Cd используется в изготовлении стандартов и источников для калибровки радиометрической аппаратуры, изготовлении источников для рентгенорадиометрического анализа, в различных исследованиях в качестве радиоактивного индикатора. При изготовлении ^{109}Cd образуются радиоактивные отходы, содержащие ^{109}Cd , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{60}Co . Очистке растворов с помощью ионообменных смол мешает высокое солесодержание и, в зависимости от метода очистки, высокая кислотность или щелочность, также в промывочных растворах могут присутствовать комплексообразователи.

Для извлечения ^{109}Cd и $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{110}Ag из промывочных растворов предложен метод соосаждения с ZnCO_3 . В работе использовали ЖРО образовавшиеся при производстве препаратов ^{109}Cd (концентрацией кадмия $5,3 \cdot 10^{-5} - 7,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и активностью $1,6 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^7$ Бк/л по кадмию-109). Радиоактивность растворов измеряли методом гамма-спектрометрии на многоканальном анализаторе с помощью NaCl(Tl) детектора.

Изучено изменение коэффициента очистки от pH, при изменении pH от 7,07 до 11,09 коэффициент очистки монотонно увеличивался с 23,1 до 457,1. В дальнейшем осаждение проводилось при $\text{pH} \leq 10$. В диапазоне концентрации Zn^{2+} от $4,80 \cdot 10^{-3}$ до $55,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л коэффициент очистки изменялся от 3,96 до 151 с максимальным значением 194 при концентрации Zn^{2+} $40,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Изменение соотношения $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1 - 2$ не приводило к существенному изменению коэффициента очистки. Изучено изменение коэффициента очистки от времени фильтрования осадка, наиболее высокое значение коэффициента очистки равняется 446, которое достигается при фильтрации через 1 день после внесения реагентов. Самый высокий коэффициент очистки был достигнут в присутствии восстановителя и составляет $2,08 \cdot 10^4$. Такой высокий показатель очистки достигается одновременным выпадением в осадок карбоната цинка и восстановленного серебра.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОФOSФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИРКОНИЙ В ЗНАЧИТЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

**Козлов П.В.^{1,2}, Беланова Е.А.¹, Ремизов М.Б.¹,
Орлова В.А.¹, Тусикова Н.В.¹**

¹ФГУП «ПО «Маяк»,
Челябинская обл., г.Озерск, 456780, пр. Ленина, д.31,
e-mail: cpl@po-mayak.ru

²ОТИ НИЯУ МИФИ,
Челябинская обл., г.Озерск, 456780, пр. Победы, д.48,
e-mail: kozlov_pavel@inbox.ru

Ключевые слова: остекловывание, высокоактивные отходы, цирконий, кристаллизация.

Одним из вариантов иммобилизации высокоактивных отходов является включение их в алюмофосфатное стекло. Подобная технология промышленно эксплуатируется на ФГУП «ПО «Маяк» с 1987 года. Существуют регламентные ограничения по содержанию компонентов ВАО в стекле, которые обуславливают объем получающегося отвержденного продукта. Экономически целесообразно для предприятия захоронение остеклованных ВАО в минимальном объеме, но с максимально возможным включением компонентов при сохранении всех основных качеств стеклянной матрицы. Ограничения по включению отходов в стекло обусловлены влиянием компонентов отходов на свойства образуемого стекломатериала.

Одним из критичных компонентов ВАО, поступающих в стекло и влияющих на его свойства, является цирконий. Источники его поступления – частичное коррозионное разрушение конструкционных материалов оболочек ТВЭЛов и цирконийсодержащей огнеупорной футеровки стекловаренной печи, а также наличие его в ВАО в качестве продукта деления.

При всем при этом содержание указанного компонента в стекле на данный момент не ограничивается регламентом.

Целью настоящей работы являлось изучение свойств алюмофосфатных стекол, содержащих оксид циркония в широком диапазоне концентраций.

Исследованы условия варки, однородность, термическая и химическая устойчивость цирконийсодержащих фосфатных стекол.

Показана неудовлетворительная провариваемость (наличие неоднородностей в расплавах) фосфатных стекол с цирконием и фтором в диапазоне температур, оптимальном для эксплуатации промышленной электропечи остекловывания ВАО ЭП-500 (от 900 до 1020 °С). При этом готовые (закаленные) стекла в одних случаях имели опалесцирующий вид или были белого цвета по всему объему, в других случаях – отмечались отдельные области кристаллизации в прозрачной стекломассе. Это указывает на образование в расплаве стекла мало-растворимой фазы. Влияние содержания компонентов отходов в стекле (в изученных пределах) на температуру варки незначительно.

Методом рентгенофазового анализа (на дифрактометре Bruker D8 Advance) в закаленных стеклах идентифицированы кристаллические образования. Из идентифицированных фаз в закаленных стеклах наиболее часто встречается соединение структурного типа $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Также возможна кристаллизация следующих фаз (структурных аналогов):

- AlPO_4 ;
- $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$;
- $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$;
- $\text{Ta}_2\text{Cd}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.

Таким образом, в процессе варки стекол на промышленной печи не исключено образование кристаллических отложений в придонной области и сливном устройстве.

При испытании стекол на термическую устойчивость (отжиге) отмечается высокая склонность к кристаллизации исследуемых материалов. Были определены три наиболее часто встречаемые в отожженных стеклах кристаллические фазы:

- $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$;
- $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$;
- $\text{CaNa}_5\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$.

Во время отжига происходит перекристаллизация фаз, обнаруженных в закаленных стеклах. В отожженных стеклах идентифицированы также многочисленные цирконийсодержащие фазы.

Согласно результатам исследований методом рамановской спектроскопии (на рамановском спектрометре Bruker Senterra) ос-

новой функциональной группой в исследуемых образцах является ортофосфатная группировка (PO_4^{3-}), чему соответствует широкая полоса в области 1100-1500 см^{-1} .

При испытании стекол на химическую устойчивость по методу длительного выщелачивания (в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003) показано, что величины скорости выщелачивания натрия удовлетворяют нормативным требованиям, как из закаленных, так и из отожженных стекол с массовой долей оксида циркония от 0,25 % до 4 %. Алюминий и цирконий из стекол изученного состава выщелачиваются в незначительной степени.

Таким образом, с одной стороны, цирконий является хорошей модифицирующей добавкой для получения химически устойчивой матрицы. С другой стороны, при повышенном содержании циркония в расплавах возрастает вероятность кристаллизации и образования в них неоднородностей, что осложняет процесс остекловывания на печи ЭП-500.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ОТХОДОВ ПЛАТИНЫ С ЦЕЛЬЮ ВОЗВРАТА ДРАГМЕТАЛЛА В ГОСФОНД РОССИИ

Кузнецова Н.А., Сахненко О.А.

ФГУП «ПО «Маяк», ЦЗЛ,
г. Озёрск, Челябинская область, ул. Ермолаева, д.18
e-mail: cpl@po-mayak.ru

Ключевые слова: Деактивация, утилизация, платина, загрязнение, переплав.

В настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк» происходит накопление платиновых отходов. В процессе эксплуатации изделия, содержащие платину, находились в контакте с плутонием, вследствие чего их загрязнение по α -активности достигает 150000 част/(см²·мин), снимаемое загрязнение по мазку 40000 част/(см²·мин).

Для возврата драгметалла в народное хозяйство, согласно нормативам, платину следует дезактивировать до величины общего загрязнения, не превышающей 1,0 α -част/(см²·мин), снимаемое загрязнение не допускается, мощность дозы гамма-нейтронного излучения не должна превышать 0,2 мкЗв/ч.

Цель работы заключалась в подборе и осуществлении наиболее эффективного метода дезактивации платины, обеспечивающего минимальные потери драгметалла и возврат платины в госфонд России, а также в определении фактических потерь металла при утилизации платиновых отходов.

В ходе проведения различных серий экспериментов было установлено, что наиболее эффективный метод дезактивации платиновых отходов является переплав под флюсом (CaO+SiO₂+Al₂O₃) во внутреннем периклазовом и внешнем корундовом тиглях в индукционной печи при температуре (1770±10) °С в течение 60 мин. Для снижения уровня загрязнения платиновых отходов, поступающих на переплав, а также содержания примесей различных химических элементов была разработана технология подготовки платиновых отходов к переплаву, включающей в себя следующие этапы:

– подготовка платиновых отходов, включающая в себя удаление с поверхности различных защитных покрытий и припоев (из меди, никеля и др. металлов);

- фрагментацию платины на сегменты;
- жидкостную дезактивацию до уровней $50 \alpha\text{-част}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

На основании результатов, полученных в ходе проведенных исследований, была введена в действие технологическая схема утилизации платиновых отходов. Общая масса переработанного драгметалла составила 30 кг. Данная технология позволяет дезактивировать драгметалл до требуемых уровней и вернуть платину в госфонд России с минимальными потерями, не превышающими 3 %.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДСОДЕРЖАЩИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Куликова С.А., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф.

*ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19, kulikova.sveta92@mail.ru*

Ключевые слова: актинидсодержащие радиоактивные отходы, кондиционирование, магний-калий-фосфатная матрица, волластонит, выщелачивание, химическая устойчивость, механическая прочность.

Интенсивное развитие атомной энергетики России и других стран мира невозможно без решения проблемы обращения с РАО, которые образуются в результате деятельности предприятий отрасли и представляют серьезную экологическую опасность. В настоящее время перед длительным контролируемым хранением или захоронением РАО рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиоэкологическую безопасность для окружающей среды. В зависимости от вида и радиотоксичности РАО для их кондиционирования в промышленности используют технологии остекловывания, цементирования, битумирования и включения в полимерные матрицы. При этом продолжается поиск эффективных матричных материалов для кондиционирования РАО, обращение с которыми стандартными методами может быть неэффективно или иногда невозможно. Материалы должны обеспечить невозможность попадания высокотоксичных долгоживущих радионуклидов, прежде всего актинидов, в окружающую среду. Эффективность кондиционирования актинидсодержащих отходов может быть достигнута при использовании получаемой при комнатной температуре фосфатной матрицы на основе $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ [1], являющейся синтетическим аналогом природного минерала струвита-К [2].

Синтезированы компаунды на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы с имитаторами актинидсодержащих высокосолевых САО (солевой фон 575 г/л).

Установлено, что полученные компаунды преимущественно состоят из фазы, аналогичной струвиту-К. Отмечено, что после кон-

диционирования имитаторов высокосолевых САО в составе матриц обнаружены непрореагировавшие исходные реагенты (MgO и KH_2PO_4), а также фазы на основе анионов САО: нитратин $NaNO_3$, нитрамит NH_4NO_3 , каминит $Mg_3(SO_4)_2(OH)_2$.

Химическую устойчивость компаундов к выщелачиванию матрицеобразующих элементов и изотопа ^{152}Eu как имитатора поведения трансплутониевых элементов определяли в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [3]. Отмечено снижение химической устойчивости матриц в 1,5-2 раза при иммобилизации имитатора высокосолевых САО, что отвечает ранее установленному снижению количества целевой минералоподобной фазы струвита-К и увеличению доли непрореагировавших исходных реагентов. Показано, что включение волластонита $CaSiO_3$ в состав компаундов приводит к снижению скорости и степени выщелачивания ^{152}Eu (рис.1 и 2) в 4-5 раз: до $2,63 \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут и до 0,95 масс.% на 28 сутки, соответственно.

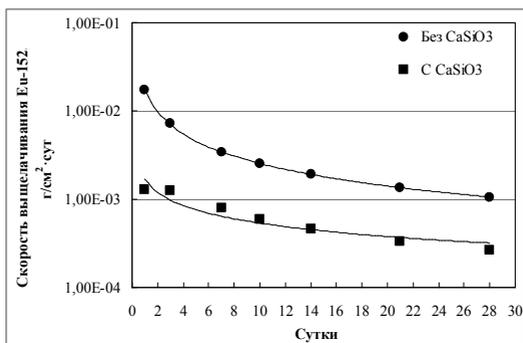


Рис. 1. Скорость выщелачивания ^{152}Eu из компаундов

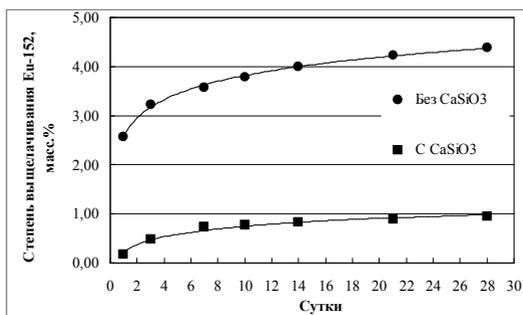


Рис. 2. Степень выщелачивания ^{152}Eu из компаундов

Установлено, что компаунды обладают высокой механической прочностью на сжатие (около 20 МПа) и устойчивостью к термическим циклам замораживания/оттаивания (30 циклов в диапазоне $-40...+40^{\circ}\text{C}$). Таким образом показано, что физико-химические свойства полученных компаундов соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к цементным компаундам [4].

Работа выполнена при поддержке РФФ (16-13-10539).

ЛИТЕРАТУРА

1. Винокуров С.Е. Иммобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах / С.Е. Винокуров, Ю.М. Куляко, Б.Ф. Мясоедов // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV. № 3. – С. 81-88.
2. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – new mineral / Stefan Graeser, Walter Postl, Hans-Peter Bojar et al. // Eur. J. Mineralogy. – 2008. – 20. – P. 629-633.
3. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания, М.: Госстандарт России, 2003.
4. НП-019-15. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ БЕЛОРУССКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ С ЦЕЛЬЮ ИХ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Кургузова А.Н., Лабко В.С., Сапрунова Н.А., Зарубо А.М.

*ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований Сосны»
НАН Беларуси, Минск, Беларусь, 22010, e-mail: kurguzova.a@list.ru*

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, горючие сланцы, селективная сорбция, коэффициент распределения, величина сорбции.

В Республике Беларусь осуществляется строительство атомной электростанции с реакторами ВВЭР – 1200. В связи с этим особую актуальность приобретает проблема очистки жидких радиоактивных отходов, представляющих потенциальную опасность для человека и окружающей среды.

Экспериментальная работа заключалась в исследовании сорбционной способности образцов горючих сланцев Туровского месторождения (Гомельская область, Беларусь) по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{60}Co и оценке возможности их применения для очистки жидких радиоактивных отходов.

Эксперименты проводились на образцах природных горючих сланцев, полученных при различных условиях обработки: термическая деструкция, обработка водяным паром, γ -облучение:

образец № 1 – фракция 1-3 мм, температура обработки – до 400 °С, давление – 1 атм;

образец № 2 – фракция 1-3 мм, температура обработки – до 400 °С, давление – 1 атм, поглощенная доза – 0,1 кГр;

образец № 3 – фракция 1-3 мм, температура обработки – до 420 °С, давление – 15 атм, поглощенная доза – 0,1 кГр, обработка паром;

образец № 4 – фракция 1-3 мм, температура обработки – до 400 °С, давление – 2 атм, обработка паром;

образец № 5 – фракция 1-3 мм, температура обработки – до 415 °С, давление – 24 атм, поглощенная доза – 0,1 кГр, обработка паром.

Для практической оценки сорбционных свойств исследуемых образцов использовали коэффициент распределения (K_p) и величину

ну сорбции (S,%). Экспериментальная работа проводилась на модельных растворах с радионуклидами ^{137}Cs , ^{60}Co при совместном их присутствии в нейтральном водном растворе, на фоне 0,1М раствора хлорида натрия, на фоне 0,05М раствора хлорида кальция.

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты (соотношение $V/m=1000$):

1) Наибольшие значения коэффициента распределения в случае радионуклида ^{137}Cs во всех трех растворах проявляют образцы №3 и №4 ($K_p \approx 10^3$);

2) По отношению к радионуклиду ^{60}Co наибольшее значение коэффициента распределения наблюдается при сорбции на образце №2 ($K_p \approx 10^4$) в нейтральном водном растворе. В случае нейтральных водных растворов на фоне 0,1М раствора хлорида натрия и 0,05М раствора хлорида кальция коэффициенты распределения наибольшие также для образцов №3 и №4 ($K_p \approx 5 \cdot 10^2$).

Показана сорбционная способность образцов сланцев на фоне конкурирующих ионов Na^+ , Ca^{2+} . На основании полученных данных можно говорить о высокой эффективности природных сорбентов на основе горючих сланцев для извлечения радионуклидов ^{137}Cs , ^{60}Co из растворов, имитирующих жидкие радиоактивные отходы.

**МНОГОЦЕЛЕВЫЕ ДОЛГОЖИВУЩИЕ ИСТОЧНИКИ
АВТОНОМНОГО ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ
НА ОСНОВЕ БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКИХ АТОМНЫХ БАТАРЕЙ**

**Мандругин А.А.¹, Баранов Н.Н.², Ищенко А.А.³,
Пустовалов А.А.⁴, Цветков Л.А.⁴**

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет,
Москва, Россия, e-mail: aam1945@mail.ru*

²*Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, Россия,
e-mail: nsmprve@iht.mpei.ac.ru*

³*Московский технологический университет,
Институт тонких химических технологий,
119571, проспект Вернадского 86, Москва, Россия,
e-mail: aischenko@yasenevo.ru*

⁴*Институт динамики геосфер РАН,
119334, Ленинский проспект, 38, корпус 1, Москва, Россия,
e-mail: biapos.office@g23.relcom.ru*

Ключевые слова: бета-вольтаические полупроводниковые устройства, тритий, никель-63.

Взаимодействие ядерных излучений с материалами может быть эффективно использовано в качестве радионуклидного источника энергии, например, в бета-вольтаических батареях, где энергия, полученная в результате бета-распада, преобразуется в электричество. Усиленное внимание, отмеченное в последние годы к развитию бета-вольтаических полупроводниковых устройств, связано с необходимостью создания надежных, долгоживущих, устройств с высокой плотностью энергии [1, 2]. Такие источники питания целесообразно применять для работы электрических систем в агрессивных и труднодоступных средах. Хорошо известно, что обычные электрохимические аккумуляторы, несмотря на их широкое применение в электронных устройствах, имеют ограниченную долговечность и сильную тенденцию деградировать в экстремальных условиях окружающей среды. Для ситуаций, когда замена батареи неудобна, например, как в случае дистанционного зондирования, применения в космосе, в водных средах, особенно на большой глубине, и проч. могут быть использованы устройства с энергией малой мощности,

генерируемой бета-вольтаическим источником. Такие источники подходят в качестве альтернативы батарей с электрохимической технологией. Бета-вольтаические источники энергии могут найти применение в современных микро-электромеханических и электронных устройствах, имплантируемых биомедицинских протезов [3].

Известными преимуществами энергетических источников на основе радионуклидов являются большой срок непрерывной работы (от 0,5 до 50 лет и более, в зависимости от выбора радионуклида), малые весогабаритные параметры, широкий температурный диапазон и высокая надежность. Именно поэтому создание новых радиационно-стимулированных источников энергии с повышенной энергоемкостью представляет актуальную задачу в целом ряде прорывных научно-технических направлений.

Бета-вольтаический эффект является аналогом фотоэлектрического эффекта с той разницей, что образование электрон-дырочных пар в полупроводнике с р-п переходом происходит под воздействием бета-частиц, а не светового излучения.

В данном направлении наиболее перспективными представляются автономные источники тока, работа которых основана на прямом преобразовании энергии бета-распада в электрическую энергию с использованием р-п перехода полупроводникового диода. На этой основе возможно также создание гибридного источника тока с элементами накопления заряда (аккумуляторной батареи), время непрерывной работы которой зависит, в основном, от периода полураспада используемого радионуклида.

По массовой и объемной энергоемкости бета-распад радионуклидов уступает лишь делению ядер урана и плутония, но превосходит химические источники (литий-ионные аккумуляторы, солевые и щелочные элементы питания, топливные элементы и др.) в десятки и сотни тысяч раз.

В связи с этим, моделирование и экспериментальное исследование бета-вольтаического эффекта с последующей верификацией являются важной и актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит создавать высокоэффективные многоцелевые источники автономного электропитания, основанные на новых физических принципах.

Однако, следует отметить, что проблемы создания новых ис-

точников питания на базе бета-вольтаических полупроводниковых батарей, несмотря на более чем 50-летнюю историю развития, имеют много не решенных задач. Так, например, эффективность преобразования энергии в бета-вольтаических полупроводниковых батареях по-прежнему ниже 10 %. Имеется ряд проблем в технологии создания полупроводниковой матрицы с высокой радиационной стойкостью p-n – перехода. В настоящее время признаны наиболее подходящими для создания бета-вольтаических полупроводниковых батарей такие радионуклиды как тритий и никель-63. Однако существуют сложные проблемы нанесения слоев содержащих эти радионуклиды на полупроводниковую матрицу с высокой удельной радиоактивностью [4–6].

Несмотря на указанные трудности, с 2008 г. фирма City Labs начала успешно производить тритиевые бета-вольтаические полупроводниковые батареи NanoTritium™.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 16-08-00068.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Guo, A. Lal, Nanopower betavoltaic microbatteries, in: The 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, USA, 2003, pp. 36-39.
2. R. Bao, P.J. Brand, D.B. Chrisey, Betavoltaic performance of radiation-hardened high efficiency Si space solar cells, IEEE Trans. Electron Devices 59 (2012) 1286-1291.
3. L.C. Olsen, P. Cabauy, B.J. Elkind, Betavoltaic power sources, Physics Today 65 (12) (2012) 35-38.
4. W. Sun, N.P. Kerami, K.D. Hirschman, L.L. Gadeken, P.P. Fauchet, A three-dimensional porous silicon p-n diode for betavoltaics and photovoltaics, Adv. Mater. 17 (2005) 1230-1233.
5. M.V.S. Chandrashekhara, C.I. Thomas, H. Li, M.G. Spencer, A. Lal, Demonstration of a 4H SiC betavoltaic cell, Appl. Phys. Lett. 88. (2006). 033506.
6. T. Adams, S.T. Revankar, P. Cabauy, L.C. Olsen, B. Elkind, J. Grant, Status of betavoltaic power sources for nano and micro power applications, in: Proc. 45th Power Sources Conference, June 11-14, 2012.

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ДОЛГОЖИВУЩИХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОДЕРЖАЩИХ ^{63}Ni
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ БЕТА-РАСПАДА
В ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ**

**Мандругин А.А.¹, Баранов Н.Н.², Ищенко А.А.³,
Пустовалов А.А.⁴, Цветков Л.А.⁴**

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет,
Москва, Россия, e-mail: aam1945@mail.ru*

²*Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, Россия,
e-mail: nsmprve@iht.mpei.ac.ru*

³*Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова,
119571, Москва, проспект Вернадского 86,
e-mail: aischenko@yasenevo.ru*

⁴*Институт динамики геосфер РАН,
119334, Ленинский проспект, 38, корпус 1, Москва, Россия,
e-mail: biapos.office@g23.relcom.ru*

Ключевые слова: бета-вольтаические полупроводниковые батареи, никель-63.

Для микроэлектромеханических систем и полупроводниковых приборов нового поколения (специального и народнохозяйственного назначения) необходимы миниатюрные источники электрического питания, работающие продолжительное время и обладающие малыми габаритами. Исследования и разработки в этом направлении имеют большую научную и практическую значимость.

Известными преимуществами энергетических источников на основе радионуклидов являются большой срок непрерывной работы (от 0,5 до 50 лет и более, в зависимости от выбора радионуклида), малые весогабаритные параметры, широкий температурный диапазон и высокая надежность. Именно поэтому создание новых радиационно-стимулированных источников энергии с повышенной энергоемкостью представляет актуальную задачу в целом ряде прорывных научно-технических направлений [1].

Наша работа нацелена на разработку новых отечественных автономных источников энергии – бета-вольтаических полупровод-

никовых батарей на основе использования долгоживущих радионуклидов. Бета-вольтаический эффект является аналогом фотоэлектрического эффекта с той разницей, что образование электрон-дырочных пар в полупроводнике с р-п переходом происходит под воздействием бета-частиц, а не светового излучения.

В данном направлении наиболее перспективными представляются автономные источники тока, работа которых основана на прямом преобразовании энергии бета-распада в электрическую энергию с использованием р-п перехода полупроводникового диода. На этой основе возможно также создание гибридного источника тока с элементами накопления заряда (аккумуляторной батареи), время непрерывной работы которой зависит, в основном, от периода полураспада используемого радионуклида.

Изучение современной зарубежной научной литературы показывает, что лучшими полупроводниковыми материалами для этих целей являются кремний и нитрид галлия, а наиболее подходящими источниками бета-излучения могут быть радионуклиды трития и никеля-63. Известно несколько зарубежных компаний, которые разрабатывают опытные образцы бета-вольтаических полупроводниковых батарей в диапазонах нано- и микроваттных мощностей. Однако технология создания таких энергоисточников далека от совершенства и имеется большое количество проблем, которые требуют своего решения. Например, такие: нанесение трития (в том числе в тонких полимерных пленках) или никеля-63 на полупроводниковую поверхность, изучение радиационных повреждений материала в р-п – переходе возникающих под действием ионизирующих излучений, а также задача повышения эффективности преобразования энергии бета-излучения. В настоящее время усилия зарубежных исследователей направлены на эксперименты с созданием трехмерного устройства архитектуры поверхностного полупроводникового слоя и оптимизацию структуры полупроводникового материала.

Авторы при работе над проблемой создания бета-вольтаической полупроводниковой батареи в качестве важнейшей задачи рассматривали разработку и усовершенствование методов и способов нанесения радионуклидов на поверхность полупроводникового диода и оптимизации текстурированного поверхностного полупроводникового слоя [2, 3].

Решение поставленных задач позволило существенно повысить концентрацию радионуклидов на поверхности полупроводниково-го диода, что приведет к улучшению его рабочих характеристик. Для достижения поставленной цели проведена адаптация известных способов химического, электрохимического и вакуумного нанесения субмикронных пленок радиоактивных изотопов трития и никеля-63 на полупроводниковые структуры [4, 5].

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 16-08-00068.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shripad T. Revankar and Thomas E. Adams, Advances in Betavoltaic Power Sources, J. Energy Power Sources, Vol. 1, No. 6, 2014, pp. 321-329
2. Hui Gao*, Shunzhong Luo, Huaming Zhang, Heyi Wang, Zhonghua Fu Demonstration, radiation tolerance and design on a betavoltaic micropower, Energy 51 (2013) 116-122
3. Yun-peng Liu • Xiao-bin Tang • Zhi-heng Xu • Liang Hong • Hao Wang • Min Liu • Da Chen Influences of planar source thickness on betavoltaics with different semiconductors, J Radioanal Nucl Chem, DOI 10.1007/s10967-014-3879-2.
4. *Мандругин А.А., Баранов Н.Н.* Бета-вольтаический полупроводниковый генератор электроэнергии. Заявка на изобретение № 2015128489. Приоритет от 14.07.2015 г.
5. *Мандругин А.А., Баранов Н.Н.* Бета-вольтаический полупроводниковый генератор электроэнергии и способ его изготовления. Заявка на изобретение № 2015128488. Приоритет от 14.07.2015 г.

СОЗДАНИЕ КОМПАКТНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ^{63}Ni

Мандругин А.А.¹, Баранов Н.Н.², Ищенко А.А.³,
Пустовалов А.А.⁴, Цветков Л.А.⁴

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет,
Москва, Россия, e-mail: aam1945@mail.ru

²Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, Россия,
e-mail: nsmprve@iht.mpei.ac.ru

³Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова,
119571, проспект Вернадского 86, Москва, Россия,
e-mail: aischenko@yasenevo.ru

⁴Институт динамики геосфер РАН,
119334, Ленинский проспект, 38, корпус 1, Москва, Россия,
e-mail: biapos.office@g23.relcom.ru

Ключевые слова: бета-вольтаические полупроводниковые батареи, никель-63.

Одним из веских оснований к применению радиоизотопных источников энергии служит ряд их преимуществ перед другими источниками энергии. Во-первых, компактность и большая энергоемкость изотопных источников; во-вторых, при создании гибридного источника тока с элементами накопления заряда время непрерывной работы зависит, в основном, от периода полураспада используемого радионуклида. По показателям массовой и объемной энергоемкости распад бета-радионуклидов уступает лишь делению ядер урана, плутония и некоторых других изотопов, однако существенно превосходит широко используемые в настоящее время химические источники тока (литиевые батареи, аккумуляторы, солевые и щелочные элементы питания, топливные элементы и др.) в десятки и сотни тысяч раз. Наиболее перспективными в практическом отношении являются исследования, нацеленные на создание радионуклидных источников тока, работа которых основана на прямом преобразовании энергии бета-распада в электрическую энергию в ОПЗ р-п перехода полупроводникового диода [1-4].

Никель-63 – уникальный «чистый» источник электронов со средней энергией 18 кэВ имеет период полураспада 101,3 года. Данные свойства никеля в сочетании с индивидуальными свойствами этого элемента делают его идеальной и незаменимой основой для создания автономных миниатюрных атомных батарей с широчайшим диапазоном потенциальных применений. Развитие этого направления сдерживается отсутствием на рынке достаточных количеств металлического никеля-63 с высокой степенью обогащения [5,6].

Разработка и промышленное производство новых отечественных источников питания на основе долгоживущих радионуклидов, позволит создавать новые многоцелевые необслуживаемые системы электроснабжения в диапазоне от микроватт до десятков ватт и выше, со сроком службы не менее 50 лет. Результаты научных исследований и разработок будут востребованы во многих отраслях экономики.

Изучение современной зарубежной научной литературы показывает, что лучшими полупроводниковыми материалами для этих целей являются кремний и нитрид галлия, а наиболее подходящими источниками бета-излучения могут быть радионуклиды тритий и никель-63. Известно несколько зарубежных компаний, которые разрабатывают опытные образцы бета-вольтаических полупроводниковых батарей в диапазонах нано- и микроваттных мощностей. Однако технология создания таких энергоисточников далека от совершенства. Имеется большое количество проблем, которые требуют своего решения. Например, такие: нанесение трития (в том числе в тонких полимерных пленках) или никеля-63 на полупроводниковую поверхность, изучение радиационных повреждений материала в р-п – переходе, возникающих под действием ионизирующих излучений, а также задача повышения эффективности преобразования энергии бета-излучения. В настоящее время усилия зарубежных исследователей направлены на эксперименты с созданием трехмерного устройства архитектуры поверхностного полупроводникового слоя и оптимизацию структуры полупроводникового материала [1, 7].

Для достижения поставленной цели использованы методы лазерной деструкции полупроводникового материала, проведены

электрохимическое и вакуумное нанесение субмикронных пленок радиоактивных изотопов никеля-63 на полупроводниковые структуры в магнитном поле [9-12].

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 16-08-00068.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shripad T. Revankar and Thomas E. Adams, Advances in Betavoltaic Power Sources, J. Energy Power Sources, Vol. 1, No. 6, 2014, pp. 321-329.
2. H. Guo, A. Lal, Nanopower betavoltaic microbatteries, in: The 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, USA, 2003, pp. 36-39.
3. R. Bao, P.J. Brand, D.B. Chrisey, Betavoltaic performance of radiation-hardened high efficiency Si space solar cells, IEEE Trans. Electron Devices 59. (2012) 1286-1291.
4. L.C. Olsen, P. Cabauy, B.J. Elkind, Betavoltaic powersources, Physics Today 65 (12) (2012) 35-38.
5. Пустовалов А.А., Тихомиров А.В., Цветков Л.А. Способ получения радионуклида никель-63. Патент РФ №2313149. Приоритет от 26.06.2006.
6. Пустовалов А.А., Цветков Л.А. Способ получения искусственного изотопа никель-63. Заявка на изобретение № 2014191993. Приоритет от 26.02.2014 г.,
7. M. A. Prelas, C. J. Weaver¹, M. Watterman¹, et. al., Progress in Nuclear Energy, aug. 2014, P. 1-121.
9. Заддэ В.В., Пустовалов А.А., Пустовалов С.А., Цветков Л.А., Цветков С.Л. Полупроводниковый преобразователь β -излучения в электроэнергию. Патент РФ №2452060. Приоритет от 27.05.2010.
10. Мандругин А.А., Баранов Н.Н. Бета-вольтаический полупроводниковый генератор электроэнергии. Заявка на изобретение № 2015128489. Приоритет от 14.07.2015 г.
11. Мандругин А.А., Баранов Н.Н. Бета-вольтаический полупроводниковый генератор электроэнергии и способ его изготовления. Заявка на изобретение № 2015128488. Приоритет от 14.07.2015 г.
12. Мандругин А.А., Баранов Н.Н. Бета-вольтаический полупроводниковый генератор электроэнергии и способ повышения его эффективности. Заявка на изобретение № 2015128490. Приоритет от 14.07.2015 г.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ НЕОДИМА И ПРАЗЕОДИМА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Матвеев П.И., Петров В.Г., Согласов И.А., Калмыков С.Н.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, 1/3,
e-mail: petr.i.matveev@gmail.com*

Ключевые слова: жидкостная экстракция, разделение, неодим, празеодим.

Разделение редкоземельных элементов и получение их в индивидуальном виде является сложной химико-технологической задачей. Основным промышленным методом получения РЗЭ является жидкостная экстракция.

Целью данной работы являлось определение коэффициентов распределения и разделения при экстракции нитратов празеодима и неодима следующими экстрагентами: трибутилфосфат (ТБФ), ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) и экстрагент Aliquat 336, представляющее собой четвертичное аммониевое основание. Также для этого экстрагента были проведены опыты по экстракции в присутствии водорастворимых комплексообразователей. За счёт того, что водорастворимый комплексообразователь преимущественно связывает менее экстрагируемый компонент (Nd) происходит увеличение коэффициента разделения пары празеодим-неодим. Опыты были проведены с комплексообразователями различной природы – кислотными – ЭДТА, ДТПА, лимонной кислотой, а также лигандом тетраэтилдигликольдиамидом (ТЕДГА). В случае с кислотными комплексообразователями изучалось влияние показателя кислотности на количественные параметры экстракции.

Для контроля содержания Nd и Pr в водных растворах использовались атомно-эмиссионная спектрометрия и спектрофотометрия.

В опытах с ТБФ была проведена однократная экстракция для оценки коэффициентов распределения Nd и Pr, а также промоделирован десяти ступенчатый противоточный каскад с разными соотношениями водной и органических фаз. Во всех опытах водная фаза представляла собой раствор нитратов празеодима и неодима (содержание в пересчёте на оксиды ≈ 300 г/л), с добавлением нитрата кальция в качестве высаливателя (содержание ≈ 300 г/л).

Для 1 М раствора Д2ЭГФК в додекане были построены изотермы экстракции, получены зависимости коэффициентов распределения и разделения Nd и Pr от кислотности в диапазоне от 0,1 до 1 М HNO₃. Суммарное содержание Pr и Nd в водных растворах составляло 25-40 г/л.

В случае экстрагента Aliquat 336 использовался его 0,5 М раствор в толуоле. Были построены изотермы экстракции при разных содержаниях высаливателя (140, 300, 422 г/л нитрата кальция), были проведены опыты по однократной экстракции для оценки коэффициентов распределения и по противоточной экстракции. Суммарное содержание Pr и Nd в водной фазе составляло 10-40 г/л.

В результате, коэффициент разделения пары Pr/Nd в широком диапазоне концентраций в случае экстракции чистым ТБФ составил 1,5-1,6; 1 М Д2ЭГФК 1,1-1,2; 0,5 М Aliquat 336 1,9-2,1 (Nd/Pr). При введении комплексообразователя наблюдался рост коэффициента разделения и значительное снижение коэффициентов распределения. Для ЭДТА происходит увеличение коэффициента разделения с 2,0 до 2,5. При этом ТБФ демонстрирует наибольшую ёмкость по РЗЭ, что делает его наиболее пригодным для разделения Pr и Nd.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 15-03-99646-а).

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАДИОИОДА ИЗ ВОЗДУШНЫХ ПОТОКОВ

Меркушкин А.О., Обручиков А.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: alexobruch@mail.ru, polaz@mail.ru*

Ключевые слова: керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты, химическое восстановление, серебро, соединения серебра, эффективность очистки, радиоидод, метилиодид.

Задачей в настоящей работе являлась разработка способов получения некоторых соединений серебра в виде однородной плёнки на поверхности пористого керамического носителя, а также проведение испытаний по улавливанию радиоактивного иодистого метила высокопористыми сорбентами на основе выбранных соединений серебра.

Исследована реакционная способность порошков хлорида, дихромата, молибдата, нитрата и оксидов серебра по отношению к парам иодистого метила в статических условиях. Показано, что соединения серебра можно расположить в следующий ряд по уменьшению скорости взаимодействия: $\text{AgNO}_3 > \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{Ag}_2\text{O} > \text{Ag}_2\text{MoO}_4 > > \text{AgO} >> \text{AgCl}$. Идентификация продуктов взаимодействия методом рентгенофазового анализа показала, что главным продуктом взаимодействия является AgI .

Носителем для композиционного сорбента служил высокопористый блочно-ячеистый материал (ВПЯМ), представляющий собой механически прочный пористый керамический каркас на основе оксида алюминия [1]. Равномерно распределённую плёнку соединения серебра на поверхности носителя получали через промежуточную стадию химического восстановления металлического Ag , которое далее переводили в необходимую форму. Условия восстановления подбирали так, чтобы содержание металлического серебра на поверхности керамики составляло 3%_{масс.}. Распределение серебра на поверхности керамики изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Серебряное покрытие, полученное при химическом восстановлении металла,

представлено сравнительно маленькими частицами (до 100 нм), равномерно распределенными по всей поверхности ВПЯМ. Чистоту полученных соединений на носителе подтверждали методом рентгенофазового анализа.

Методом дифференциальной термогравиметрии были определены верхние границы термической устойчивости нитрата, оксидов, молибдата и дихромата серебра. Нитрат серебра AgNO_3 стабилен до температуры 450°C , оксид серебра (I) Ag_2O до 150°C , дихромат серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до 500°C . Высший оксид серебра медленно разлагается на Ag_2O и кислород при длительной выдержке уже при 75°C . Молибдат серебра Ag_2MoO_4 не разлагается вплоть до 750°C .

Для испытания были подготовлены образцы сорбентов в виде пористых шайб диаметром 30 мм и средней толщиной 6,3 мм. Средний диаметр открытых пор составлял 0,5 мм. Сорбционную способность оценивали при следующих параметрах: скорость газового потока – 1,0 л/мин; высота сорбционного слоя $31,0 \pm 0,5$ мм концентрация паров метилиодида, меченного изотопом I-131, в газовом потоке – $20\text{--}25 \text{ мг/м}^3$; относительная влажность при 20°C – 67%; время испытания – 1 час. Все полученные сорбенты были испытаны при 20 и 100°C . Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Распределение радиоиода при $t=20^\circ\text{C}$

Соединение серебра в сорбенте	Распределение удельной активности по слоям, %						Степень очистки, %
	1	2	3	4	5	проскок	
AgNO_3	77.6	18.1	3.7	0.2	0.1	0.2	99.8
AgO	23.8	21.7	18.4	14.5	9.8	11.9	88.1
Ag_2O	43.6	30.2	12.9	10.8	2.0	0.5	99.5
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.2	1.7	4.1	3.5	4.1	85.4	14.6

Таблица 2. Распределение радиоиода при $t=100^\circ\text{C}$

Соединение серебра в сорбенте	Распределение удельной активности по слоям, %						Степень очистки, %
	1	2	3	4	5	проскок	
AgNO_3	98.9	0.4	0.2	0.0	0.0	0.5	99.5
AgO	91.5	1.6	0.9	0.7	0.6	4.8	95.2
Ag_2O	68.0	26.8	3.3	0.6	0.2	1.1	98.9
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	57.6	23.4	12.4	4.2	0.5	1.9	98.1

Анализ данных таблиц показал, что степень очистки больше 99% характерна для образцов, содержащих AgNO_3 , как при комнатной температуре, так и при 100°C , а также для Ag_2O при комнатной температуре. Во всех случаях степень очистки при 100°C выше, чем при комнатной температуре за исключением сорбентов с высшим оксидом серебра, который, очевидно, разлагается с образованием менее реакционноспособного AgO . Следует также отметить, что $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ можно использовать для локализации радиоактивного иодистого метила только при высоких температурах, так как степень очистки при 20°C составляет 14,6%.

ЛИТЕРАТУРА

Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Стародубцева О.В., Лукин Е.С. Высокопористые проницаемые ячеистые керамические материалы с использованием шликера на основе алюмосиликатных связующих. Огнеупоры и техническая керамика, 2012, № 4-5, с. 45-48.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КАК МЕТОД УТИЛИЗАЦИИ РАДИОЛИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА НА ОБЪЕКТАХ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ

Морозова М.А., Пак Ю.С., Иванова Н.А.

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9, Россия,
e-mail: www.muctr.ru; samdor@rctu.ru*

Ключевые слова: гетерогенный катализ, окисление водорода, гидрофобный катализатор, радиолитический водород.

Образование радиолитического водорода и проблемы, с этим связанные, являются общими для всех отраслей атомной энергетики и промышленности, в которых в качестве технологического продукта используется вода или водные растворы, находящиеся в поле ионизирующего излучения. Такие процессы происходят в контурах ВВЭР, РБМК, кипящих реакторов, где вода применяется в качестве теплоносителя и замедлителя, в контейнерах для перевозки отработавшего топлива, где вода применяется в качестве теплоносителя и биологической защиты, в бассейнах для выдержки отработавших ТВС на АЭС. Удаление водорода или снижение его концентрации ниже предела самовоспламенения является сложной технической задачей, решение которой в значительной степени зависит от заданных условий. Одновременно присутствие в составе газа радиоактивного изотопа водорода (трития) требует от процесса соответствия требованиям радиационной и экологической безопасности. С этой точки зрения именно утилизация водорода с последующей возможностью выделения, концентрирования и захоронения трития является наиболее предпочтительной.

В настоящее время при эксплуатации ядерных установок в России система газоочистки призвана осушать газы, удалять радионуклиды, и избавлять контур от взрывоопасных газов и их смесей. Для обеспечения взрывобезопасности предусмотрен узел сжигания водорода (УСГС). Окисление происходит в каталитических аппаратах на гидрофильных платиновых катализаторах различных типов, что предполагает нагрев реактора выше точки кипения воды с целью предотвращения конденсации водяного пара на активных центрах катализатора. Наиболее важной и трудной технической за-

дачей, решаемой при их конструировании, является обеспечение заданной температуры в зоне реакции, вследствие низкой теплопроводности слоя катализатора [1]. Температура процесса обычно превышает 600 °С, эффективность окисления составляет 99 %, концентрация водорода на выходе из контактного аппарата не превышает 0,02 об. %. Из-за значительного теплового эффекта реакции высокое содержание водорода во входящем потоке приводит к перегреву катализатора и падению эффективности окисления, поэтому необходимо постоянное разбавление парогазовой смеси. Наиболее значимым аспектом обеспечения водородной безопасности является безопасная и надежная работа контактного аппарата на узле сжигания водорода.

В качестве альтернативы представленным методам высокотемпературного окисления водорода можно рассматривать низкотемпературное (до 100 °С). Данная технология позволяет существенно снизить температуру процесса, что сокращает энергозатраты и упрощает требования к используемым материалам контактного аппарата. На кафедре технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. совместно с английской фирмой UKAE был разработан каталитический конвертор водорода [2], принципиальным отличием которого является идея отвода тепла непосредственно из реакционного объема теплоносителем (водой). Однако предполагается применение гидрофобных катализаторов, активные центры которых защищены от возможной деактивации сконденсированными парами воды. Наиболее успешные результаты в создании гидрофобных катализаторов для процесса окисления водорода в России были получены группами ученых, которые используют катализаторы типа Pt/СДВБ (платина на гидрофобном носителе), к данному типу катализаторов относится и разработанный в РХТУ имени Д.И. Менделеева гидрофобный платиновый катализатор РХТУ-ЗСМ [3].

В настоящей работе изучен процесс низкотемпературного окисления низких концентраций водорода в потоках кислорода и воздуха в конверторе на основе гидрофобного платинового катализатора РХТУ-ЗСМ. Исходя из результатов серии предварительных экспериментов, были выбраны следующие условия проведения процесса – поток воздуха 6 л/ч (поток кислорода в его составе 1,2

л/ч), температура 30 °С, поток орошающей воды 2,8 л/ч. Основной целью исследований являлось, сохраняя высокую эффективность окисления, добиться как можно более широкого диапазона концентраций водорода на входе в конвертор. Были получены данные о том, что изменение концентрации водорода в питающем потоке от 2% до 750 ppm не влияет на эффективность окисления, которая составляет около 99,9 %. При этом нет необходимости в изменении параметров работы конвертора или предварительной подготовке газового потока.

Данный эксперимент показывает возможность удаления радиолитического водорода из потока воздуха рабочей зоны, как при его постоянных низких значениях, так и при потенциально возможных аварийных скачках концентрации без изменения рабочих параметров аппарата. Образующаяся вода, в свою очередь, локализуется в реакционном объеме, а затем должна быть переработана с целью концентрирования и уменьшения объема радиоактивных отходов. Рассматриваемая технология предусматривает не только окисление примесей водорода в воздухе с высокой степенью эффективности, но и локализацию образующегося водяного пара в жидкой фазе, предотвращая возврат потенциально содержавшегося в водороде радиоактивного изотопа (трития) в атмосферу.

Таким образом, привлекательным и перспективным является практическое применение низкотемпературного каталитического окисления в качестве метода для утилизации газообразных тритий-дейтерий содержащих отходов, а также взрывоопасной гремучей смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекман И.Н. Ядерная индустрия. Курс лекций. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2005. с. 436-450.
2. Патент РФ №2384521
3. Никитин Д.М. Разработка способа приготовления гидрофобного платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой. Диссертация на соискание степени КХН. – М.. РХТУ. 2006

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНОГО ТОРИЕВОГО ТОПЛИВА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Наумов В.С.

ИАТЭ НИЯУ МИФИ,

Россия, 249031, Обнинск, e-mail: valnau387@yandex.ru

Ключевые слова: топливный цикл, электродные потенциалы, катодные осадки.

Разработка ториевого топливного цикла ядерной энергетики актуальна как в плане концепции общего развития ядерной энергетики так и в плане разработки конкретных топливных циклов. Применение тория в сочетании с плутонием решает такие важные проблемы, как снижение накопления долгоживущих трансплутониевых нуклидов в топливе, повышение экологической безопасности и надежности ядерного топливного цикла. В зависимости от степени проработки и реальной возможности реализации ториевого топливного цикла строится концепция его использования в том или ином типе реакторов.

Цель работы – показать возможность реализации топливного цикла на основе тория с использованием пироэлектрохимических методов.

В литературе имеются сведения по исследованию физико-химического и электрохимического поведения тория в расплавах галогенидов щелочных металлов (ГЦМ). Известно, что диффузионный потенциал тория при содержании его хлоридов 0,02 – 0,05 мол. долей составляет -0,4 – 1,4 мВ в LiCl; -0,3 и -1,2 мВ (NaCl и KCl); -0,3 – 1,0 мВ (CsCl) соответственно. Измерение ЭДС гальванических элементов $\text{Th}_{(\text{тв.})} | \text{N ThCl}_{4(\text{распл.})} + (1 - \text{N}) \text{MCl} | \text{MCl} | \text{Cl}_2_{(\text{газ})}$. С показало, что концентрационная зависимость ЭДС такой ячейки аппроксимируется линейными уравнениями. Их значения в зависимости от температуры и состава расплава при содержании его хлоридов (в расплавах ГЦМ индивидуального состава) 10^{-3} - 10^{-2} мол. долей имеют значения 2,35-2,75 В, а в эквимольных смесях хлоридов 2,45 – 2,65 В. При этом формальный окислительно-восстановительный потенциал системы Th(IV) / Th(II) может быть оценен по следующим уравнениям:

$$E^*_{Mz ThCl_4} = 3,200 - 6,71 \cdot 10^{-4} T \pm 0,03 \text{ В,}$$

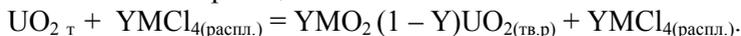
$$E^*_{Mz ThCl_2} = 3,010 - 6,55 \cdot 10^{-4} T \pm 0,03 \text{ В,}$$

$$E^*_{Mz Th(IV)/Th(II)} = -3,39 - 6,88 \cdot 10^{-4} T \pm 0,04 \text{ В,}$$

а её константа равновесия из уравнения $\lg K^* = -0,356 + 3750/T$.

Равновесные электродные потенциалы тория в расплавленном электролите, содержащем 11,2 мол. % тория, в интервале температур 653-800 К описываются относительно хлорного электрода сравнения эмпирическим уравнением $E = -3,092 + 6,5 \cdot 10^{-4} T \pm 0,01$ В. Эти результаты хорошо согласуются с наблюдениями и закономерностями по электроосаждению катодных продуктов (металлов и диоксида урана).

Так при электролитическом получении катодных осадков UO_2 - ThO_2 из расплавленного электролита $LiCl - KCl$ было показано, что улучшение физико-химические свойства топлива, в частности, повышение его плотности может происходить за счет протекания в расплаве обменной реакции типа



Однако достигаемая в этом случае концентрация ThO_2 в оксидной фазе не превышала 52 мол.%, в то время как в ядерном топливе она должна составлять 80 – 90 мол.%. Замена расплава $LiCl - KCl$ на $NaCl - KCl$ при одновременном повышении температуры с 450° С до 700° С не приводило к увеличению содержания ThO_2 в катодных осадках $UO_2 - ThO_2$. Также не удалось получить твердые растворы с более высокой концентрацией ThO_2 в объеме расплавов $LiCl - KCl$ и $NaCl - MgCl_2$, содержащих $ThCl_4$. Вероятно, ограниченная растворимость ThO_2 в UO_2 (~50 мол.%) обусловлена термодинамикой реакции образования твердых растворов, условная константа равновесия которой близка к единице.

Наряду с двухкомпонентными твердыми оксидными растворами, в качестве ядерного горючего могут использоваться трех и более компонентные системы. Однако данные об их электролитическом выделении из солевых расплавов отсутствуют. Остается неясным вопрос, можно ли получить катодные осадки состава $UO_2 - ThO_2$ заданного состава и заданной плотности из хлоридных расплавов. Пока отсутствуют сведения о структуре катодных осадков $UO_2 - ThO_2$ и особенностях их получения на катоде.

При оценке применения тория в ядерной энергетике рассматриваются следующие варианты топливных циклов:

- уран-плутоний-урановый (топливо $^{235}\text{UO}_2$ - PuO_2 - $^{233}\text{UO}_2$);
- уран-торивый (топливо $^{235}\text{UO}_2$ - ThO_2);
- уран-торивый (сплав U – Th).

Так как все эти композиции обладают высокими температурами плавления, вполне логично рассматривать возможности их получения пирохимическими способами, например, в расплавленных солевых системах.

В заключение можно отметить, что для старта разработки пирохимических технологий (или некоторых переделов) производства и регенерации топливных композиций на основе тория есть все необходимые предпосылки, т.е.:

достаточные знания физико-химических свойств тория и его соединений в ряде наиболее важных растворителей в широком интервале температуры;

глубокие знания физико-химических свойств практически всех компонентов топлива в ThТЦ, включая актиниды и нуклиды деления;

большой опыт разработки высокотемпературных процессов получения и регенерации МОХ-топлива реакторов на быстрых нейтронах;

большой опыт разработки автоматизированного и дистанционно обслуживаемого оборудования для производства и регенерации МОХ-топлива РБН, а также для изготовления твэлов и ТВС методом виброуплотнения порошков.

Таким образом, имеющийся объем информации по торию уже сейчас позволяет высоко оценивать перспективность применения пироэлектрохимических процессов в ThТЦ, а имеющиеся сведения о физико-химических свойствах тория и его соединений в высокотемпературных электролитах позволяют говорить о потенциальной возможности реализации пироэлектрохимической переработке ториевого топлива с использованием солевых расплавов и получении компактного продукта в виде оксида или металла.

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ^{99}Mo
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРОВ
КАПРИНГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ В СПИРТАХ**

**Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Кудинов А.С.,
Пузииков Е.А., Мурзин А.А.**

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр-т, 28;
e-mail: goletsky@khlopin.ru*

Ключевые слова: молибден-99, экстракция, концентрирование, гидроксамовые кислоты, н-спирты.

Наиболее используемым способом получения ^{99}Mo является его выделение из облученных в реакторе U-Al мишеней с обогащением 20 – 90% ^{235}U . После ее растворения выделяют ^{99}Mo с применением сочетания экстракции, сорбции и/или сублимации. Растворение U-Al мишени в HNO_3 целесообразно проводить в присутствии малых количеств $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и HF, после чего выделить ^{99}Mo экстракцией.

Работа посвящена изучению возможности экстракционного концентрирования ^{99}Mo из азотнокислых растворов облученных U мишеней с применением растворов гидроксамовых кислот (ГК) в н-спиртах или их смесях с парафинами на примере капрингидроксамовой кислоты (КГК).

Экстракция Mo растворами бензо-, каприн- и лаурилгидроксамовых кислот представлена на рис. 1. Для логарифмической зависимости коэффициента распределения $\text{Mo}(D_{\text{Mo}})$ от общей концентрации КГК и ЛГК (рис. 1) характерен S-образный характер (кривая для КГК), что вызвано связанностью части ГК в комплекс с Mo при низкой ее концентрации. Угловой коэффициент касательной равен 2,7. Для определения состава комплексов Mo с ГК необходимо учесть экстракцию Mo спиртом. Концентрация последнего в смеси с парафинами пропорционально повышает D_{Mo} для БГК и ЛГК и понижает его для КГК. При этом D_{Mo} убывает пропорционально росту концентрации HNO_3 , что характерно для катионообменных и хелатирующих процессов. Выше 4 моль/л HNO_3 ГК заметно разрушаются уже при 20 °С.

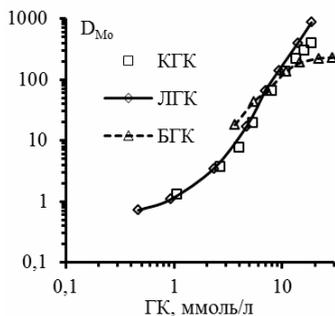


Рис. 1. Влияние концентрации ГК в гептаноле на экстракцию Мо ($n = O:V = 1$). Водная фаза: 2 моль/л HNO_3 ; исходная концентрация Мо 1,25 ммоль/л

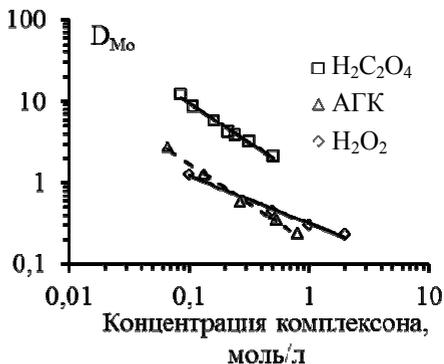


Рис. 2. Влияние лигандов на реэкстракцию Мо. Орг. фаза: 9,4 ммоль/л ЛГК в н-деканоле, 1,25 ммоль/л Мо (исх.). Водная фаза: 2 моль/л HNO_3

Наиболее эффективными при реэкстракции Мо оказались H_2O_2 и АГК. С ростом концентрации лиганда D_{Mo} убывает в степени $-0,5$ для H_2O_2 и -1 в случае АГК (рис. 2). Однако, они менее термически устойчивы по сравнению с более слабой $H_2C_2O_4$. При этом их комплексообразующее действие недостаточно для практического использования. Поэтому необходимо разрушить ГК в водной и/или органической фазе нагреванием в присутствии HNO_3 , что отражено в табл. 1.

Таблица 1. Кинетика разложения некоторых гидроксамовых кислот в эмульсии при $50^\circ C$

τ мин	Концентрация ГК, ммоль/л			
	БГК		КГК, ЛГК	
	2 моль/л HNO_3	н-деканол (HNO_3)	н-деканол (HNO_3)	
0	0,0	58,4	18,5	18,5
10	18,1	17,8	17,4	17,1
15	13,5	13,0	14,3	13,4
20	9,6	8,3	9,3	8,9
25	6,1	4,3	2,9	5,7
30	3,0	2,0	<0,1	0,8
35	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

На практике реэкстракция Мо определяется более высокой термической устойчивостью его комплексов с ГК, вследствие чего

температуру процесса приходится повысить до 90 °С и использовать сочетание обоих приемов.

Были испытаны динамический и статический методы концентрирования и очистки ^{99}Mo . В первом случае экстракцию Мо проводили раствором 11 ммоль/л КГК в н-октаноле с использованием автоматизированного экстракционного стенда, размещенного в боксе Б-17-НЖ, на одном 12-ступчатом центробежном экстракторе МЦЭ-30-12. Модельный исходный раствор облученного блока ЛЗК содержал, моль/л: $\text{HNO}_3 - 2$; $\text{Al} - 1,2$; $\text{U} - 0,017$; $\text{Fe} - 5 \cdot 10^{-3}$; $\text{Hg} - 10^{-3}$; $\text{Mo} - 8,4 \cdot 10^{-5}$, а также $^{99}\text{Mo} - 1$ МБк/л и $^{125}\text{I} - 5,5$ МБк/л.

Перед экстракцией Мо исходный раствор обрабатывали раствором 0,6 моль/л аскорбиновой кислоты с 0,6 моль/л $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ для восстановления Fe(III) до неэкстрагируемого Fe(II). После экстракции Мо с концентрированием в 10 раз экстракт промывали раствором 2 моль/л HNO_3 , после чего Мо реэкстрагировали раствором 2,5 моль/л.

H_2O_2 в 2 моль/л HNO_3 . Общая продолжительность опыта составила 6 ч. В ходе опыта более 98% Мо было выведено в реэкстракт с концентрированием в 15 раз. Коэффициент очистки от Al составил $> 4 \cdot 10^4$, от Fe $> 1,3 \cdot 10^3$, от I $> 7 \cdot 10^1$, от U $\sim 5 \cdot 10^2$, от Hg $- 2,5 \cdot 10^3$.

Для повышения концентрирования ^{99}Mo и сокращения длительности процесса, а также потерь при пусках и остановках, был проведен опыт в статическом режиме с использованием делительных воронок вместимостью 2 л и 25 мл на экстракции и реэкстракции, соответственно. Модельный исходный раствор содержал, моль/л: $\text{HNO}_3 - 1,2$; $\text{Al} - 1,2$; $\text{Fe} - 5 \cdot 10^{-3}$; $\text{U} - 0,11$; $\text{Hg} - 10^{-3}$, $^{239}\text{Pu} - 1,4 \cdot 10^{-4}$, $\text{Mo} - 3,2 \cdot 10^{-5}$, а также $^{99}\text{Mo} - 15$ МБк/л и $^{125}\text{I} - 5,2$ МБк/л, $^{239}\text{Np} - 4,1$ МБк/л. Схема опыта представлена на рис. 3.

Исходный раствор перед экстракцией Мо также подвергали восстановительной обработке. Экстракцию Мо проводили раствором 27 ммоль/л КГК в 20% н-деканоле с изопаром-М с концентрированием в 18 раз.; экстракт промывали два раза раствором 0,5 моль/л HNO_3 . Реэкстракцию Мо проводили раствором 5 моль/л HNO_3 при температуре 90 °С двумя способами в течение 0,5 ч. В одном из них Мо был выведен в 2 реэкстракта, причем в первый из них было выведено 88% Мо с общим концентрированием в 180 раз. Общая длительность процесса составила 2 ч.

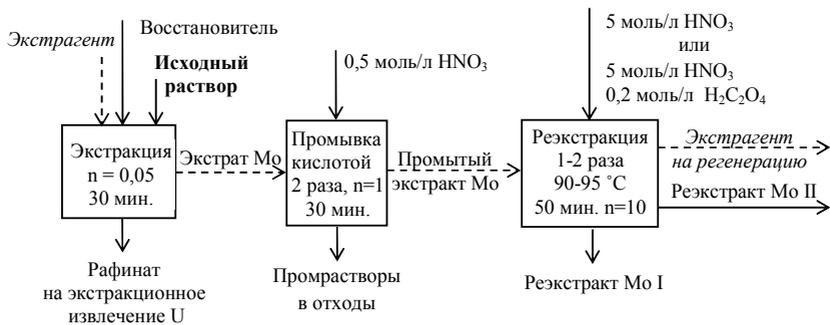


Рис. 3. Схема опыта в статическом режиме

Коэффициент очистки составил: от U $\sim 1,5 \cdot 10^6$, от $^{125}\text{I} \sim 850$, от $^{239}\text{Pu} > 10^5$, от $^{239}\text{Np} > 10^6$, от Al $> 10^6$, от Fe $- 4,6 \cdot 10^4$, от Hg $\sim 2 \cdot 10^4$. Во второй реэкстракт было выведено 8% Mo с концентрированием в 16 раз. По другому способу проводили однократную реэкстракцию Mo с добавлением в раствор $0,2$ моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при эффективности 97%. Отмывка полученного реэкстракта разбавителем (20% н-деканол в изопаре-М) при $n=1$ повышает очистку от иода в 3 раза. Исследуются пути сокращения потерь ^{99}Mo с отходами.

РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ НИТРАТА УРАНИЛА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ

Нехаевский С.Ю., Очкин А.В., Меркушкин А.О.

РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл. 9

e-mail: 1301796@mail.ru; ochkin@rctu.ru

Ключевые слова: нитрат уранила, азотная кислота, термодинамические активности, смешанные растворы.

Переработка отработавшего топлива ядерных реакторов проводится с помощью ПУРЕКС-процесса с использованием экстракции три-н-бутилфосфатом из углеводородного разбавителя. Органическая фаза с точки зрения термодинамики может рассматриваться как пятикомпонентная система $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -ТБФ-разбавитель. Для расчета равновесия в этой системе необходимо определять активности кислоты и нитрата уранила в трехкомпонентных смесях $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Активности кислоты по давлению паров были найдены в [1]. Теория таких систем с использованием уравнения Питцера предложена в [2]. По экспериментальным данным и по расчетам для двух значений констант в уравнениях Питцера вычислены три значения активности кислоты и среднее значение a_{2m} .

Метод расчета равновесия в аналогичных тройных системах был предложен Микулиным [3] с использованием правила Здановского

$$m_1/m_1^* + m_2/m_2^* = 1 \quad (1)$$

где m_1 и m_2 – молярности электролитов 1 и 2 в смешанном растворе с активностью воды a_w , m_1^* и m_2^* – их же молярности в их чистых растворах при той a_w . Активности в смешанных растворах находятся по уравнениям

$$\gamma_1 = v_1 \cdot \gamma_1^* \cdot m_1^* / (v_1 \cdot m_1 + v_2 \cdot m_2) \quad (2a)$$

$$\gamma_2 = v_2 \cdot \gamma_2^* \cdot m_2^* / (v_1 \cdot m_1 + v_2 \cdot m_2) \quad (2б)$$

где v_i – число ионов, на которые диссоциирует в растворе электролит. В применении к рассматриваемым смесям: $v_1 = 2$ для азотной кислоты и $v_1 = 3$ для нитрата уранила.

Расчет по уравнениям (2a) и (2б) с использованием литературных данных для систем, описанных в [1], позволил определить альтернативное значение активности кислоты [4].

Кроме того, были определены активности кислоты по данному методу в 121 смешанном растворе.

В результате проведенных расчетов удалось решить три задачи:

1. По результатам экспериментальных данных и расчетов по уравнениям Питцера определены средние значения активности кислоты a_{2m} , которые могут быть рекомендованы для расчетов в смешанных растворах.

2. Средние значения a_{2m} сравнены с величинами a_{ac} , полученными для тех же концентраций нитрата уранила и кислоты, вычисленными по правилу Здановского. Средние квадратичные относительные отклонения двух величин составили 3,3%.

3. Для различных концентраций нитрата уранила в 121 смешанном растворе были вычислены средние ионные коэффициенты активности γ_U для различных концентраций кислоты с использованием правила Здановского. По этим значениям найдено уравнение для расчета γ_U в смешанных растворах, которые могут быть использованы при расчете экстракционного равновесия.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Davis W., Lawson P.S., de Bruin H.J., Mrochek J. J. Physical. Chem. 1965. V. 69. P.1904.
2. Yu Yang-Xin et al. J. Radioanal. Nuclear Chem. 2001. V.245. P. 581.
3. Микულიн Г.И., Вознесенская И.Е. В кн. "Вопросы физической химии растворов электролитов". Под ред. Г.И.Микულიна. Л.: – Химия, 1968. С. 304.
4. Очкин А.В., Меркушкин А.О., Нехаевский С.Ю., Тюпина Е.А. Расчет активности уранил нитрата и азотной кислоты в системе $H_2O-HNO_3-UO_2(NO_3)_2$ -ТБФ-разбавитель с использованием правила Здановского. Радиохимия. 2016. Т. 58, в печати.

ТЕХНОЛОГИЯ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ОПАСНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ

Папынов Е.К.^{1,2}, Шичалин О.О.^{1,2}, Белов А.А.², Майоров В.Ю.¹,
Модин Е.Б.², Гридасова Е.А.², Кобыляков С.П.², Сокольницкая Т.А.¹,
Тананаев И.Г.^{1,2}, Авраменко В.А.^{1,2}

¹*Институт химии ДВО РАН,*

*Россия, Владивосток, 690022, Пр-т 100 лет Владивостоку, 159,
e-mail: chemi@ich.dvo.ru*

²*Дальневосточный федеральный университет,*

Россия, Владивосток, 690091, Суханова, 8, e-mail: schoolNS@dvfu.ru

Ключевые слова: иммобилизация радионуклидов, керамические матрицы, высокоплотные компаунды, искровое плазменное спекание, твердые радиоактивные отходы.

Конструктивным подходом при безопасном обращении с радиоактивными отходами (РАО) является метод иммобилизации радионуклидов в твердые матрицы различного типа: цементные, полимерные (в том числе и битумные), стеклообразующие и керамические [1]. К наиболее надежным, по скорости выщелачивания радионуклидов, относятся стеклообразующие и керамические матрицы. Однако, с точки зрения долговременной экологической безопасности, керамика является более востребованной ввиду высокой химической устойчивости и термической стабильности [2].

В настоящей работе рассмотрена возможность применения технологии искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering (SPS)), как наиболее перспективного метода для получения высокопрочных компаундов на основе алюмосиликатной керамики (целитов), для иммобилизации радионуклидов. Уникальность технологии SPS заключается в способе нагрева, который осуществляется электрическим током, при его пропускании через пресс-форму и размещенный в ней порошковый материал [3]. В этих условиях принудительно подается электрический импульс: мощность до 100 кДж, периодичность от 3.3 до 326.7 мс и частота 50 Гц. Преимуществом SPS технологии перед традиционными методами порошковой металлургии является высокая скорость разогрева материала и короткая продолжительность цикла [3].

В представляемой работе объектом исследования явились плотные керамические компаунды (матрицы), полученные SPS консолидацией порошков цеолитов содержащих адсорбированные ионы цезия (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики керамических образцов, синтезированных методом SPS при различных температурах

T, °C	700	800	900	1000	1100
$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	17,6	12,6	1,4	0,1	0,1
$\rho_{каж}$, г/см ³	1,377	1,420	2,035	2,429	2,429
Модуль Юнга, МПа					
До (После) выщелачивания	22 (6)	27 (8)	123 (43)	503 (366)	489 (313)

В ходе работы определены оптимальные условия SPS синтеза алюмосиликатной керамики в зависимости от требуемых характеристик. Установлено, что в области невысоких температур (в пределах 700–800 °C) происходит равномерное спекание порошка цеолита по границам контактов частиц, при этом сохраняется их форма и размер (рис. 1а, б). В этом случае керамика имеет пористую структуру «внутреннего» и «внешнего» типа за счет естественных пор цеолита и пор при межчастичном взаимодействии и упаковке частиц (табл.1, рис.2б). Выявлено, что высокотемпературная SPS обработка (свыше 800 °C) приводит к разрушению пористой структуры, в виду роста частиц, их деструкции и сплавления. Образуется компаунд монолитной структуры (рис. 1в) с высокой мех. прочностью, модуль упругости превышает 500 МПа (табл. 1).

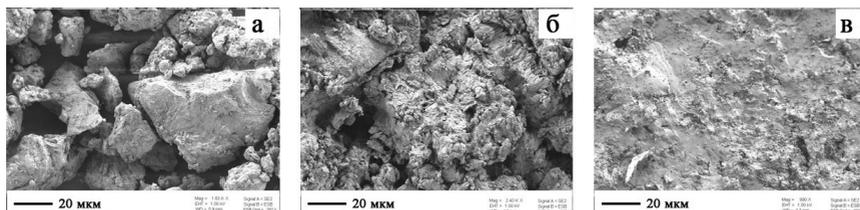


Рис. 1. СЭМ-изображения исходного порошка цеолита (а) и образцов керамики полученных методом SPS при 800 °C (б) и 900 °C (в), давление при спекании 25 Мпа

В работе проведена оценка скорости выщелачивания ионов цезия из исследуемых образцов (рис. 2). Показано, что керамические компаунды высокотемпературного SPS синтеза, характеризуется высокой прочностью связывания ионов цезия, по сравнению с порошком исходного материала и низкотемпературной керамикой. Десорбция цезия из объема таких образцов минимальна (рис. 2).

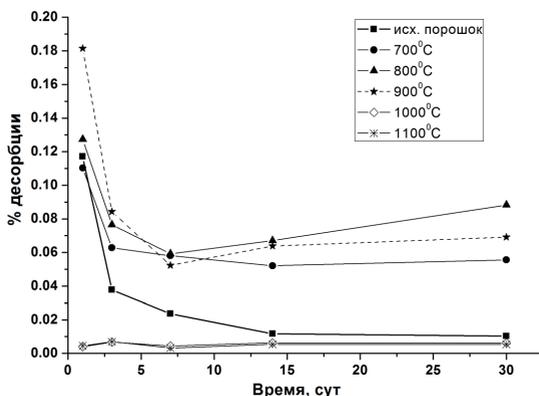


Рис. 2. Скорость выщелачивания ионов цезия из керамических матриц, полученных SPS синтезом при различных температурах

Таким образом, очевидно, что применение технологии искрового плазменного спекания в высокотемпературных режимах, может быть рекомендовано для консолидирования порошковых материалов, содержащих опасные радионуклиды (например, отработанные сорбенты, насыщенные радиоактивным цезием), в твердые компаунды, которые пригодны для длительного и безопасного хранения.

Работа выполнена в рамках проекта по теме госзадания № 0265-2014-0001, и, частично, при поддержке ДВФУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов В.И., Калюжная Т.А., Кузубова Л.И., Лаврик О.Л. Радиоактивные отходы: экологические проблемы и управление: библиогр. обзор в 3 ч. Ч. 2. Хранение радиоактивных отходов. Н., 1998. – 229 с.
2. Trocellier P., Delmas R. Chemical durability of zircon // Nucl Instr and Met in Phys Res Bull. 2001. V. 181. P. 408-412.
3. Tokita M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology // J Soc Pow Tech Jay. 1993; 30:790-04.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБЕДНЁННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

Пашкевич Д.С.

*Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29*

*ООО «Новые химические продукты»,
191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 11
e-mail: Pashkevich-DS@yandex.ru*

Ключевые слова: Обеднённый гексафторид урана, фтористый водород, горение.

При изотопном обогащении урана в ядерном топливном цикле в качестве побочного продукта накапливается гексафторид урана, обеднённого по изотопу ^{235}U (ОГФУ). В настоящее время в мире накоплено до 2 млн. тонн ОГФУ, в том числе в России до 1 млн. тонн. ОГФУ является веществом 1 класса опасности, летучим и склонным к гидролизу. Переработка ОГФУ с получением удобных для хранения оксидов урана является актуальной задачей.

В тоже время в состав ОГФУ входит фтор, который необходим при производстве промышленных фторсоединений – HF , UF_6 , Na_3AlF_6 при производстве алюминия, озонобезопасных хладонов, фторполимеров, электронных газов и т.д. Основным фторирующим агентом в современной промышленности является безводный фтористый водород (БФВ). Его производят сернокислотным разложением природного CaF_2 , ресурсы которого в России исчерпаны. Поэтому целесообразно разрабатывать технологии конверсии ОГФУ с получением БФВ.

В настоящее время единственным промышленным методом переработки ОГФУ является разработанная французской компанией «Арева» технология двустадийного пирогидролиза:



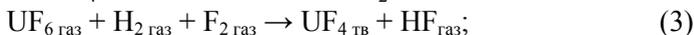
Реакции (1) и (2) проводят при избытке воды и продуктами процесса являются U_3O_8 и 70% водный раствор HF .

Смеси воды и фтористого водорода отличаются высокой коррозионной активностью. Поэтому для процессов (1) и (2), в которых

тепло в зону реакции подводят от стенки реактора, компанией «Арева» разработаны специальные коррозионно устойчивые марки сталей.

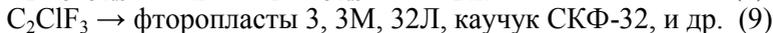
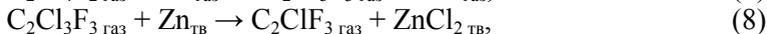
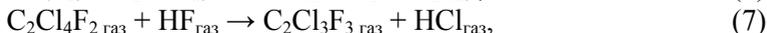
Технология компании «Арева» внедрена по лицензии на АО «ПО «Электрохимический завод», где создана установка W-ЭХЗ. На этой установке 70% плавиковую кислоту ректифицируют с получением БФВ и 40% плавиковой кислоты, которая является азеотропным раствором. Для производства F_2 и UF_4 необходим безводный фтористый водород. Поэтому с помощью метода (1-2) замкнуть ядерный топливный цикл по фтору не удаётся.

В АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ») разработана технология получения SiH_4 и синтетического CaF_2 :



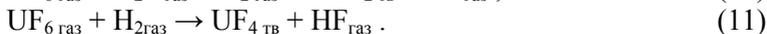
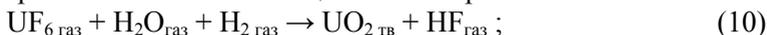
Трудности при коммерческом освоении технологии (3-5) связаны с высокой производственной себестоимостью получаемого моносилана, рыночная цена которого составляет около 80\$ за килограмм. Расходный коэффициент по CaH_2 в (5) составляет порядка 3, а стоимость этого вещества – порядка 50\$ за килограмм.

АО «Кирово-Чепецкий химический комбинат» и АО «ВНИИХТ» разработали технологию фторирования ОГФУ хлорорганических соединений, например:



Этот метод обладает рядом недостатков. Во-первых, извлечение фтора из ОГФУ осуществляется лишь на 30%. Во-вторых, требуется дальнейшая переработка UF_4 для получения удобных при хранении оксидов урана. В-третьих, производство хлоруглеродов в России сокращается и сырьевая база метода неустойчива.

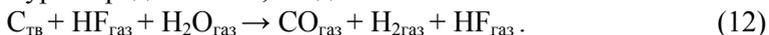
В АО «Сибирский химический комбинат» исследован процесс переработки ОГФУ с помощью плазмотрона:



В экспериментах использовали плазмотрон постоянного тока ЭДП109/200 с вольфрамовым катодом и медным анодом.

При испытаниях было установлено, что ресурс электродов составляет единицы и десятки часов, а соединения урана загрязнялись продуктами коррозии электродов.

В ООО «Новые химические продукты» (ООО «НХП») разработаны научные основы технологии получения БФВ из его водного, в том числе азеотропного, раствора. Предложенный метод может быть использован для совершенствования технологии W-ЭХЗ. Суть метода заключается в восстановлении воды углеродом при температуре порядка 1500К, когда HF остаётся стабильным:



Процесс (12) был исследован на лабораторной установке с реактором со стационарным слоем порошкообразного графита. Испарённую плавиковую кислоту подавали внутрь слоя графита.

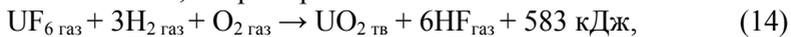
Реакция восстановления воды углеродом является эндотермической (132 кДж), поэтому для поддержания в зоне реакции температуры на уровне 1500К в неё наряду с испарённой плавиковой кислотой подавали кислород:



Было установлено, что фтористый водород остаётся стабильным в условиях процесса, конверсия воды достигала 90-95%, фториды и оксифториды углерода (CF_4 , COF_2) не образуются.

Таким образом, способ (13) может стать основой промышленной технологии получения БФВ из его водных растворов, в том числе азеотропного.

В ООО «НХП» также проведены работы по научному обоснованию способа получения БФВ из летучих фторидов, в том числе ОГФУ, в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя, например:



Термодинамическими расчётами показано, что в системе элементов U-F-H-O при соотношении компонентов 1:6:6:2 соответственно в состав термодинамически равновесной смеси при температуре 1000-2000К входят практически только UO_2 и HF.

Предложенный способ был успешно опробован в лабораторных условиях на ряде летучих фторидов, таких, как CF_4 , SF_6 , WF_6 и других. Это позволяет надеяться, что способ (14) может стать основой для промышленной переработки ОГФУ.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НОВЫМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

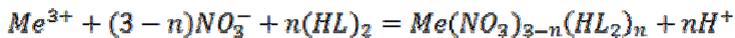
**Петров В.Г., Сенник Н.Н., Егорова Б.В., Андреади Н.Г.,
Митрофанов А.А., Калмыков С.Н.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет,
119991 Москва, Ленинские горы, 1/3, e-mail: vladimir.g.petrov@gmail.com*

Ключевые слова: экстракция, редкоземельные элементы, фосфорорганические экстрагенты.

За счет своих уникальных физических свойств редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение в различных отраслях промышленности и технологии: в радиоэлектронике, в энергосберегающих технологиях, экранах мобильных устройств, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, металлургии, стекольном производстве и др. Для многих из упомянутых областей применения необходимы чистые соединения индивидуальных РЗЭ. Схожесть химических свойств РЗЭ делает их разделение трудоемкой задачей. Основным промышленным методом решения данной задачи является жидкость-жидкостная экстракция. Среди широкого класса экстрагентов наиболее эффективными являются фосфорорганические лиганды.

Целью работы являлось изучение экстракционных свойств новых фосфорорганических экстрагентов (производные алкил- и арил- фосфорной и фосфоновой кислот) по отношению к РЗЭ. Известно, что при использовании кислотных экстрагентов экстракция протекает по ионообменному механизму. Для определения стехиометрии образующихся комплексов и констант экстракции были установлены зависимости коэффициентов распределения от pH и концентрации лиганда. Тангенс угла наклона таких зависимостей указывает на стехиометрию образующегося соединения **M:nL**:



$$K_{ex} = \frac{[Me(NO_3)_{3-n}(HL)_n][H^+]^n}{[Me^{3+}][NO_3^-]^{3-n}[(HL)_2]^n} = Kd \frac{[H^+]^n}{[NO_3^-]^{3-n}[(HL)_2]^n}$$

$$\lg Kd = n \lg[(HL)_2] + npH + (3 - n) \lg[NO_3^-] + \lg K_{ex}$$

Экстракцию проводили 0,01 М раствором лигандов в толуоле из растворов, содержащих $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М катиона, в качестве фонового электролита использовали 1 М NaNO_3 . Распределение катионов между органической и водной фазами определяли с помощью метода радиоактивных индикаторов и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Было показано, что стехиометрия комплекса зависит от выбранного лиганда и составляет $\text{M}:2\text{L}$ и $\text{M}:3\text{L}$. Так же были рассчитаны условные константы экстракции. Для определения влияния строения лигандов на устойчивость образующихся экстрагируемых комплексов была предложена модель расчета плотности заряда на атомах кислорода Р-О групп.

Заряды на атомах кислорода были рассчитаны методом квантово-химического моделирования. Параметры расчета: уровень теории DFT, функционал B3LYP, базис 6-311+G*. Было показано, что константа экстракции линейно зависит от плотности заряда на атомах кислорода Р-О групп, на величину которого оказывают влияние заместители при атоме фосфора. Константы экстракции для разных катионов закономерно повышаются с увеличением рассчитанного заряда на кислороде для исследуемых и коммерчески доступных лигандов, что согласуется с теорией Пирсона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 15-03-99646-а).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАБРИКАЦИИ НИТРИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Пешкичев И.В., Шульц О.В., Бочкарева А.А.

*ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»
456770, Челябинская обл., г. Снежинск, ул. Васильева 13,
e-mail: i.v.peshkichev@vniitf.ru*

Ключевые слова: математическое моделирование, карботермия, пресование, спекание, ядерное топливо.

В рамках проектного направления «Прорыв» по проекту «Коды нового поколения» РФЯЦ-ВНИИТФ в сотрудничестве с разработчиком технологии фабрикации смешанного нитридного уран-плутониевого ядерного топлива (СНУП-топлива) АО «ВНИИНМ» и другими центрами отрасли разрабатывает модели и коды для моделирования технологических процессов получения СНУП-топлива. Целью работы является создание программного обеспечения, позволяющего выбирать технологические режимы, оптимизировать и управлять ими.

К 2016 году разработаны и реализованы математические модели основных технологических процессов фабрикации топлива:

- аппарата вихревого слоя;
- карботермического синтеза;
- гранулирования;
- пресования;
- спекания таблеток.

Модель аппарата вихревого слоя предназначена для определения оптимальных параметров режима процесса, конструкции аппарата и размера ферромагнитных элементов, необходимых для гомогенизации смешиваемых порошков. Входными параметрами модели являются: диаметр рабочей зоны камеры, длина рабочей зоны камеры, частота магнитного поля, длина ферромагнитных частиц, диаметр ферромагнитных частиц, коэффициент заполнения рабочей зоны, критический коэффициент заполнения рабочей зоны. Рассчитываемый параметр – продолжительность процесса гомогенизации порошков в вихревом слое.

Модель карботермического синтеза предназначена для определения оптимальных температурно-временных параметров процесса, состава брикета и реакционных газов, геометрических параметров частиц исходной смеси, необходимых для получения продукта требуемо-

го состава. Входные параметры: исходный состав брикета и реакционных газов, температурно-временной режим, геометрические параметры частиц сажи и диоксидов, средний радиус пор, длина пор, внешняя поверхность частиц, расстояние между зернами, скорость потока азота, коэффициенты диффузии, энергии активаций химических реакций, предэкспоненциальный множитель, поверхностное натяжение углерода. Рассчитываемые параметры: скорости процессов переноса, скорости химических реакций и состав продуктов.

Модель аппарата гранулирования предназначена для определения оптимальной конструкции аппарата и коэффициента прессуемости порошка, необходимых для получения гранул с требуемой плотностью и размерами. Входные параметры:

характеристики порошка (коэффициент прессуемости, угол внутреннего трения, коэффициент трения порошок-поверхность вала);

конструкция аппарата (диаметр и ширина валов, размер зазора, давление подачи порошка).

Определяемые параметры: плотность гранул, максимальное давление.

Модель процесса прессования предназначена для определения оптимальных параметров процесса (распределение частиц по размерам, количество связующего, динамика нагружения) для получения таблеток с требуемыми характеристиками. Входные параметры: характеристики пресспорошка (модуль упругости, коэффициент Пуассона, предел текучести, модуль упрочнения), закон ползучести пресспорошка, характеристики матрицы и пуансона (модуль упругости, коэффициент Пуассона), температура пресспорошка, коэффициент трения на поверхностях контакта, график изменения нагрузки (зависимость перемещения от времени). Рассчитываемые параметры: распределение вертикальных и радиальных смещений, распределение объемного давления, распределение контактных давлений по сечению таблетки, распределение плотности в таблетке, усилие на пуансоне.

Модель процесса спекания предназначена для определения оптимальных параметров процесса (температурно-временного режима и свойств порошка), необходимых для получения таблеток с требуемыми характеристиками. Входные параметры: температурно-временной режим, дисперсность порошка, кинетические константы (энергия активации, предэкспоненциальный множитель). Рассчитываемые параметры: линейная усадка, плотность, удельная поверхность.

ПОРОШКИ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ LN-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ

**Потанина Е.А.¹, Токарев М.Г.¹, Орлова А.И.¹, Болдин М.С.²,
Белкин О.А.², Нохрин А.В.²**

¹ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Национальный исследовательский университет, химический факультет,*

² *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Научно-исследовательский физико-технический институт,
603950, Россия, Нижний Новгород пр. Гагарина, 23, к. 2
кафедра химии твёрдого тела
e-mail: ekaterina.potanina@list.ru*

Ключевые слова: РАО, шеелит, керамика, spark plasma sintering, рентгенофазовый анализ.

Деятельность предприятий атомной промышленности сопровождается накоплением радиоактивных материалов. В связи с этим, обеспечение надёжной изоляции РАО является одним из ключевых факторов развития ядерной энергетики. Матрицы, включающие в свой состав радионуклиды, должны обладать высокой изоморфной ёмкостью, механической, химической и радиационной устойчивостью, теплопроводностью. Этим требованиям отвечают минералоподобные соединения.

В качестве таких матриц в настоящей работе исследовали соединения со структурой шеелита, включающие в свой состав щелочные, ЦЗЭ и РЗЭ. Общая формула $\text{Na}_x(\text{Ca},\text{Sr})_{1-2x}\text{Nd}_x\text{WO}_4$, где $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

Порошковые образцы вольфраматов получали методом соосаждения из водных растворов с последующим фильтрованием осадков и их отжигом при $T = 800$ °С в течение 6 – 15 ч.

Контроль фазового состава полученных порошков и керамик проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000.

Термический анализ выполняли на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449F1.

Согласно данным РФА, соединения $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{WO}_4$ ($x = 0 - 0.3$) после $T = 1200$ °С сохраняли начальный фазовый состав, данные ДСК подтверждали, что изменения с образцами начинали про-

исходит при $T > 1300$ °С), в то время как соединения со Sr начинали разрушаться при 1000 °С (на рентгенграммах появлялись низкоинтенсивные, по отношению к основной, рефлексы примесной фазы).

Керамические образцы синтезировали методом Spark Plasma Sintering (SPS). Плотность керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA.

Относительная плотность керамик составила 99.4 – 102.9 %, температуры спекания находятся в интервале 830 – 1060 °С, стадия изотермической выдержки отсутствовала, общее время спекания не превышало 18 мин. Согласно данным РФА после спекания имело место разрушение исходной структуры Sr-содержащих образцов, что объясняет относительную плотность более 100 %. Са-содержащие образцы сохраняли свой фазовый состав.

В настоящее время проводится оптимизация условий спекания Sr-содержащих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект № 11.1036.2014/к).

РЕАКТОРНЫЙ ГРАФИТ. ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ РЕШЕНИЯ

Похитонов Ю.А., Киршин М.Ю.

*АО "Радиевый институт имени В. Г. Хлопина",
2-ой Муринский проспект, 28, 194021, Санкт Петербург,
e-mail: radium@khlopin.ru.*

Ключевые слова: реакторный графит, снятие с эксплуатации.

Проблема массового вывода из эксплуатации промышленных уран-графитовых реакторов (ПУГР) и энергоблоков АЭС, является одной из актуальных задач, требующих эффективных и экономически обоснованных решений. На сегодняшний день только в РФ уже остановлено и подлежат выводу из эксплуатации более 120 объектов. Всего в мире было введено в эксплуатацию около 260 энергетических, промышленных и экспериментальных реакторов и в них находится более 260000 т облученного графита. В связи с выводом из эксплуатации встала проблема поиска экономически оправданных способов обращения с облученным графитом [1].

Наибольшую проблему при переработке облученного графита представляют радионуклиды ^{14}C , ^3H , ^{36}Cl , образующиеся в графите в процессе активации примесей, а также ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , изотопы плутония, америция и другие элементы, попадающие в графит из топлива. Следует также отметить, что облученный графит относится к категории неиспользуемых РАО и требует индивидуального подхода при выборе способов обращения с ним [1].

В настоящее время предложены различные способы переработки облученного графита, и они базируются на использовании разнообразных физико-химических процессов, большинство из которых предусматривают сжигание всей массы графита. Однако все они имеют свои недостатки, и каждый из них не решает всего комплекса проблем.

Целью представленной работы был поиск обоснованных технических решений, которые позволят проводить снятие с эксплуатации реакторных блоков с минимальными затратами и обеспечат надежную иммобилизацию всех радиоактивных нуклидов.

Для достижения указанной цели предлагается рассмотреть два направления, каждое из которых приведет к снижению стоимости переработки графита и сокращению объемов отходов, поступающих в хранилище.

Должны быть разработаны более простые технологии (по сравнению со сжиганием всей массы графита), обеспечивающие необходимую очистку графита и возможность его перевода в категорию менее опасных отходов с последующим размещением в приповерхностном хранилище.

В основе такой технологии используя принцип фракционирования нуклидов разной природы, позволяющий перевести графит в категорию НАО и минимизировать объем всех вторичных отходов.

Для этого реакторный графит подвергают воздействию реагентов, разрушающих поверхностный слой, содержащий радиоактивные нуклиды (в том числе, ^{137}Cs , ^{90}Sr , плутоний, америций) и удаляют полученный продукт с поверхности.

После такой предварительной обработки графит подвергают сжиганию. Но в отличие от известной технологии (сжигание всей массы графита), удаляют не более 5–10% от исходной массы. При этом достигается удаление долгоживущего ^{14}C , а концентрация радионуклидов в газовой фазе будет гораздо ниже. Соответственно, снижается и количество вторичных отходов. (Под вторичными отходами в данном случае имеются в виду растворы из барботёров очистки газовой фазы и твердые отходы – металлокерамические или тканевые фильтры, требующие замены и утилизации.)

Другим подходом к решению проблемы является поиск путей использования реакторного графита.

По мнению авторов, реакторный графит, который уже не может быть использован в других областях и который сам представляет радиоактивный отход, требующий переработки, может быть использован в качестве исходного материала для получения устойчивых композиций, предназначенных для длительного хранения ВАО, включая трансурановые элементы.

Использование именно графита обеспечивает высокую химическую устойчивость материала (и высокую теплопроводность), что в свою очередь гарантирует безопасность хранения РАВ в течение неограниченного периода времени.

В случае реализации предлагаемого решения одновременно решаются две важные задачи. Получение композиции с высокими химическими и теплофизическими характеристиками и одновременная иммобилизация радионуклидов, присутствующих в реакторном графите (^{14}C , ^3H , ^{36}Cl и других).

При этом отпадает необходимость отдельных операций по переработке самого облученного графита, поскольку он используется уже в качестве востребованного материала на том же самом объекте, где и проводятся мероприятия по выводу из эксплуатации.

Иными словами, предложена концепция, позволяющая одновременно решать сразу две актуальные задачи:

- перерабатывать накопленные РАО путем иммобилизации (изоляция) в устойчивые матрицы, и
- использовать облученный графит без переработки на том же самом объекте, где проводятся мероприятия по выводу реакторных установок из эксплуатации.

Использование данного метода дает и ощутимый экономический эффект за счет сокращения капитальных вложений, необходимых при строительстве новых хранилищ отходов. Вполне очевидно, что при совмещении задач получения композиции для иммобилизации ВАО и разработки технологии переработки реакторного графита (включая его дальнейшую контейнеризацию, перевозку и захоронение) затраты становятся минимальными.

Получение устойчивых композиций на графитовой основе и иммобилизация РАО, не единственный возможный вариант использования реакторного графита.

В литературе известны способы получения термически расширенный графита с малым насыпной весом и высокой адсорбционной способностью.

Что же мешает использовать такие сорбенты для иммобилизации ЖРО (в том числе и органические ЖРО) на том же самом объекте, где проводятся мероприятия по выводу реактора из эксплуатации?

Помимо перечисленных областей, нельзя исключить в будущем появления других предложений, например, изготовление изделий (контейнеров) для захоронения отходов, или применение невостребованного реакторного графита в качестве инженерных барьеров и элементов конструкций в самих хранилищах РАО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Зубарев В.Н. и др., Радиоактивное загрязнение отработавшего реакторного графита / Атомная энергия. 2014, Т. 117. №1. С. 156–159.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ НА ОБЪЕКТАХ АТОМНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Похитонов Ю.А., Романовский В.Н.

*АО “Радиевый институт имени В. Г. Хлопина”,
2-ой Муринский проспект, 28, 194021, Санкт Петербург,
e-mail: radium@khlopin.ru.*

Ключевые слова: аварийная ситуация, отверждение ЖРО, полимеры.

К числу наиболее опасных объектов, с точки зрения тяжести последствий аварийных ситуаций, относятся предприятия атомной и химической промышленности.

Процесс ликвидации аварий при разливе жидких радиоактивных отходов (ЖРО) условно состоит из трех стадий: локализация разлива, сбор и извлечение продукта с загрязненной поверхности и транспортировка собранного продукта к месту переработки или захоронения. В случае отсутствия возможности сбора пролитого раствора в дренажные емкости первоочередной задачей является локализация раствора и его перевод в устойчивую форму, исключая дальнейшее распространения радиоактивных и токсичных веществ.

Целью представленной работы был поиск простых технических решений, позволяющих проводить иммобилизацию отходов в случае возникновения аварийных ситуаций, обусловленных разливом жидкостей.

Наиболее распространенным методом кондиционирования ЖРО является цементирование. Недостатками цементирование является необходимость предварительной нейтрализации кислых растворов и проблемы при отверждении органических жидкостей.

Для решения поставленной задачи – отверждения ЖРО при аварийном разливе, могут быть использованы и полимерные материалы [1]. Основными достоинствами переработки жидких отходов путём их иммобилизации в полимерную матрицу являются следующие:

Во-первых, универсальность и возможность отверждения растворов с высокой кислотностью и с большим содержанием солей. И таким образом появляется возможность отверждения (локализации)

ЖРО практически любого состава (в том числе органических жидкостей и смесей водных и органических растворов).

Процесс иммобилизации ЖРО проводится непосредственно в ёмкостях для дальнейшего хранения (или последующей переработки) и не требует какой-либо подготовки.

При использовании полимеров появляется возможность сокращения объемов отвержденных отходов, поступающих в хранилище. В зависимости от содержания солей и активности ЖРО достигнутый фактор сокращения объема может составлять не менее чем в 5 – 10 раз [2].

(Радиационная и термическая устойчивость отходов, отвержденных в полимерные материалы была продемонстрирована в работе [3].)

В качестве критериев эффективности иммобилизации ЖРО в полимерную матрицу следует отметить следующие показатели:

- Используемые при ликвидации аварии материалы обеспечивают фиксацию радионуклидов, присутствующих растворах различного состава.

- Состав и количество используемых реагентов на всех операциях не затрудняют дальнейшее обращение с твердыми отходами и не приводят к увеличению их объема.

- При иммобилизации ЖРО в полимерную матрицу снижается и концентрация радиоактивных аэрозолей, которые представляют дополнительную угрозу для обслуживающего персонала при ликвидации аварии.

В результате проведённых исследований было показано, что высокотехнологичные полимеры обладают высокой универсальностью и способны отверждать водные растворы с различной кислотностью и удельной активностью, органические жидкости (разбавители, экстрагенты), а также суспензии и шламы различного состава [1, 4].

Полученные данные позволяют сделать вывод о высокой эффективности использования полимеров в качестве средства для ликвидации разливов ЖРО.

Другой областью использования полимеров может быть их включение в состав инженерных барьеров с целью повышения уровня безопасности в наиболее уязвимых участках хранения и переработки отходов.

Перспективным направлением дальнейших исследований является использование полимеров при решении задач снятия с экс-

плуатации АЭС и других радиационноопасных объектов, в том числе, хранилища ЖРО большого объема.

Авторы далеки от мысли, что использование приведет пересмотру всей технологии переработки ЖРО в России и на аналогичных объектах за рубежом. Но в любом случае использование полимеров будет достаточно эффективным средством для предотвращения и ликвидации аварийных ситуаций и защиты окружающей среды.

Помимо использования в атомной промышленности, полимеры могут оказаться полезными и на других предприятиях при локализации токсичных отходов, (осадки очистных сооружений, гальваношламы, и др.), накопление которых во внешней среде представляет серьезную опасность.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pokhitonov Yury, Kelley Dennis*. The Polymers for LRW Solidification: a Lost Chapter in the History of Engineering or a Step Forward? // Proc. Int. Conf. "Waste Management 2013", Phoenix, USA. February 24-28, 2013.

2. *Похитонов Ю.А., Денис Кэлли*. Патент РФ № 2518501. Опубл. 10.06.2014. // Способ иммобилизации жидких радиоактивных отходов. БИ. 2008. № 16.

3. *Pokhitonov Yu., Babain V., Strelkov S. et al*. Radiation and Thermal Stability of Solid Radwaste after Immobilization in Polymer Matrix // Proc. Int. Conf. "Waste Management 2013", Phoenix, USA. February 24-28, 2013.

4. *Romanovsky V., Pokhitonov Yu., Kelley D*. Prospects on Immobilization of Liquid Organic Radwastes with the Use of High Technology Polymers. Waste Management Conference // Proc. Int. Conf. "Waste Management 2014", Phoenix, USA. March 2-6, 2014.

**РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ
В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА
ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ФОРМ ОТХОДОВ**

Похитонов Ю.А., Романовский В.Н.

*АО “Радиевый институт имени В. Г. Хлопина”,
2-ой Муринский проспект, 28, 194021, Санкт Петербург,
e-mail: radium@khlopin.ru*

Ключевые слова: облученное топливо, переработка ОЯТ, “реакторный” палладий, цирконий.

Целью переработки облученного топлива АЭС является выделение урана, плутония, их рециклирование, и подготовка отходов к захоронению. Вместе с тем реализация замкнутого цикла во многом зависит от экономических и политических условий сегодняшнего дня и их изменений в будущем. Отказ целого ряда стран от стратегии замкнутого топливного цикла обусловлен, в первую очередь, высокой стоимостью переработки, и риском распространения делящихся материалов.

Открытый цикл предполагает захоронение отходов в геологические формации. В Финляндии, Франции, Швеции, и США программы создания хранилищ разработаны достаточно полно. Но ни в одной из этих стран хранилища не начнут функционировать до 2020 -2030г. Вместе с тем, до настоящего времени не была продемонстрирована совершенно безопасная технология захоронения отходов в глубоких геологических формациях.

Именно поэтому большинство других стран не приняли окончательного решения, какой стратегии придерживаться. В настоящее время они хранят отработавшее топливо и ожидают результатов развития технологий, связанных с обеими альтернативами.

Без сомнения цена в 1000–1500 US\$ (в пересчете за кг тяжелых металлов) слишком велика по сравнению с хранением и захоронением топлива без переработки должна быть снижена как минимум в 1,5–2 раза.

Для достижения указанной цели предлагается рассмотреть ряд направлений, каждое из которых приведет к изменению ценовой политики на завершающей стадии топливного цикла.

Должны быть разработаны простые технологии, обеспечивающие необходимую минимальную очистку рециклируемых делящихся материалов и позволяющие использовать уран и плутоний для изготовления РЕМИКС топлива. (В этом случае достаточно получить очистку от нейтронных ядов на уровне $10^2 - 10^3$ и от остальных продуктов деления $\sim 10^3$.)

Помимо решения основной задачи – рецикла делящихся материалов, необходимо совершенствовать технологию переработки ОЯТ с учетом спроса на продукты деления и ТУЭ, содержащиеся в топливе, для их последующего использования в различных областях.

Другим подходом является поиск новых материалов, предназначенных для иммобилизации ВАО. Развитие данного направления базируется на использовании продуктов деления, которые содержатся в самом топливе в больших количествах и которые способны образовывать труднорастворимые соединения с наиболее опасными нуклидами [1].

Целью работы был поиск технических решений, позволяющих использовать продукты деления (“реакторный палладий”) и цирконий в качестве исходного материала для синтеза керамических форм отходов.

В литературе известен малорастворимый иодид палладия, который вправе претендовать на роль соединения для долговременного хранения или окончательного захоронения радионуклидов ^{129}I . Полученные результаты продемонстрировали возможность получения металлокерамических композиций на основе металлического палладия с включениями иодида палладия [2, 3]. Начальные скорости выщелачивания иода находятся на уровне $2 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-6}$ г/см²·сут и при дальнейшей выдержке скорости уменьшаются на порядок.

Отличительной чертой палладия по сравнению с остальными платиноидами является его способность растворяться в азотной кислоте. Поэтому, если использовать материалы на основе палладия для длительного хранения ТПЭ и возникнет необходимость их извлечь, будет достаточно провести растворение в азотной кислоте с последующим экстракционным извлечением (разделением) интересующих элементов (например, америций, кюрий). Были проведены эксперименты по синтезу материалов на основе металлического

палладия и оксида европия. Значения скоростей выщелачивания европия из полученных композиций находятся на уровне 10^{-6} – 10^{-7} г/см²·сут [4].

Палладий не единственный элемент, который может быть использован в качестве исходного материала для керамических форм отходов. Что мешает использовать цирконий для синтеза минералоподобных материалов, которые отвечают всем необходимым требованиям при иммобилизации ВАО? Керамическая матрица на основе циркона и кубического диоксида циркония отличается превосходной физико-химической и радиационной устойчивостью [5].

Таким образом, использование “реакторного” палладия и циркония, как материалов для иммобилизации радионуклидов йода – 129 или ТПЭ представляется вполне оправданным.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Похитонов Ю.А., Романовский В.Н.* Методы выделения палладия из облученного топлива и перспективы его использования для иммобилизации долгоживущих радионуклидов // Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Т. XVII. С. 5–55. Санкт-Петербург, 2014.
2. *Похитонов Ю.А.* Перспективы использования реакторного палладия для иммобилизации йода-129 // Радиохимия. 2012. Т. 54. №1. С. 21–27.
3. *Похитонов Ю.А., Стрелков С.А., Веселов В.К.* Патент РФ №2341836 Оpubл. 20.12.2008. Композиция для долговременного хранения йода-129 // БИ. 2008. №5.
4. *Похитонов Ю.А., Стрелков С.А.* Патент РФ №2524930. Оpubл. 10.08.2014. Композиция для долговременного хранения трансурановых элементов // БИ. 2014. №22.
5. *Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline Materials for Actinide Immobilization / Imperial College Press, Materials for Engineering, Vol. 1. 2010.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОДГОТОВКИ РАДИОАКТИВНЫХ ПУЛЬП К ОТВЕРЖДЕНИЮ

Приходов Д.А., Ехлаков Н.А.

ФГУП ФЯО «Горно-химический комбинат»,
662972 г. Железногорск, Красноярского края, ул. Ленина, д. 53
e-mail: atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

Ключевые слова: плутонийсодержащая пульпа, отходы производства капролактама (ОПК), карбоновая кислота.

В настоящее время за период эксплуатации радиохимического производства на Горно-химическом комбинате (ГХК) накоплено значительное количество радиоактивных отходов (РАО) в виде плутонийсодержащих пульп. Основной задачей переработки РАО является максимальное уменьшение их объема и перевод в стабильную химически- и радиационно устойчивую форму. [1]

Целью данной работы является изучение физико-химических процессов извлечения радиоактивных пульп из емкостей-хранилищ радиохимического завода для дальнейшего их отверждения.

Для размыва (мобилизации) и выдачи пульпы из освобождаемых емкостей-хранилищ на ГХК использовались различные растворы: щелочно-нитратные растворы, растворы, содержащие до 30 г/л азотной кислоты; растворы, содержащие до 10 г/л щавелевой кислоты или по 10 г/л щавелевой и лимонной кислот, и растворы, содержащие до 30 г/л азотной кислоты и до 20 % масс. отходов производства капролактама (ОПК). [2]

Содержащиеся в ОПК восстановители (муравьиная и щавелевая кислоты, альдегиды карбоновых и дикарбоновых кислот), комплексообразователи (карбоновые и дикарбоновые кислоты), поверхностно-активные вещества (капроновая, каприловая и каприновая кислоты) способствуют разрушению полимерных форм различных соединений и их структуры. Кроме того, карбоновые и дикарбоновые кислоты образуют на поверхности гидроксидов металлов основные слои этих металлов и существенно повышают устойчивость суспензий, образующихся в результате размыва пульпы струями рабочей жидкости. В результате увеличиваются эффективность растворения пульпы в азотной кислоте и степень десорбции плутония и радиоактивных продуктов деления урана из нерастворившейся

ся части твердой фазы. При этом раствор ОПК практически не реагирует с металлом и поэтому после растворения отложений не требуется тщательная промывка. [1]

В рамках работы проверено взаимодействие твердой фазы пульпы с двумя растворами разного состава. Аликвоту твердой фазы пульпы последовательно четыре раза обрабатывали раствором 150 г/л азотной кислоты (опыт №1). Второй – аликвоту твердой фазы пульпы последовательно четыре раза обрабатывали 40 г/л раствором азотной кислоты, содержащим 20 % ОПК (опыт №2). Все эксперименты выполняли параллельно в одинаковых условиях. Пульпу обрабатывали при комнатной температуре (23-25 °С) при интенсивном перемешивании сжатым воздухом.

На рисунке 1 показана динамика растворения твердой фазы в ходе обработки твердой фазы пульпы испытанными растворами.

Динамика растворения твердой фазы пульпы в испытанных растворах показывает, что если на первом этапе обработок степени растворения близки (опыт № 1 -41,2 %, опыт № 2 – 48,7 %), то при последующих обработках различия в динамике растворения нарастают в пользу раствора азотной кислоты, содержащим ОПК. Так за последующие три обработки твердой фазы пульпы раствором 150 г/л азотной кислоты в раствор перешло только 13,1 % твердой фазы пульпы, а при использовании азотнокислого раствора, содержащего 20 % об. ОПК – 36,4 %. В результате проведенных обработок в опыте № 1 концентрация твердой фазы в нерастворимом остатке составила 116 г/л, а в опыте № 2 – 55,9 г/л.

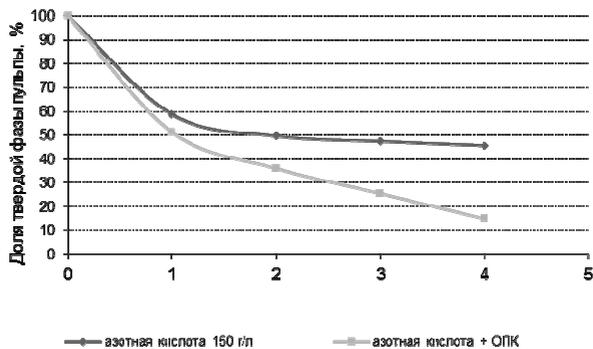


Рис. 1. Динамика растворения твердой фазы пульпы в ходе обработки твердой фазы пульпы испытанными растворами.

Такие различия обусловлены эффективностью растворения отдельных компонентов твёрдой фазы пульпы. В первую очередь – урана, марганца, кремния, алюминия и др. [3]

Разработанный режим растворения пульп с использованием ОПК пригоден для всех типов пульп, хранящихся в емкостях радиохимического завода.

Показано, что степень растворения твердой фазы пульпы достигает 90% при концентрации азотной кислоты в исходном растворе до 60 г/л и ОПК до 30 % об. При этом из пульпы извлекается 91,1-95,6 % плутония и 94,0-99,4 % радиоактивных продуктов деления урана. [2]

Для концентрирования плутония и урана, вывода карбоновых кислот перед экстракционной переработкой, растворы от обработки пульп подвергаются нейтрализации раствором гидроксида натрия. Наличие в системе карбоновых кислот способствует образованию достаточно компактного осадка.

Нерастворившаяся часть пульпы направляется на сгущение путем отстоя и подготовке к отверждению. Осветленный раствор с уровня декантации выдается в емкости-хранилища, а накопленная в аппаратах пульпа после подготовки направляется на цементирование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет «Результаты опытных работ по освобождению емкости АГ-8301/3 от пульпообразных отходов». Железногорск, 2002 г., 25 стр.;
2. Отчет «Изучение состава пульпы, накопленной в емкости АГ-8601/3 и выбор вариантов ее мобилизации и растворения», Железногорск, 2003 г., 39 стр.;
3. Отчет «Кинетика взаимодействия пульпы из емкости АГ-8601/3 с растворами азотной кислоты», Железногорск, 2008 г., 15 стр.

ВАРИАНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ И НЕПТУНИЯ В 1-ом ЦИКЛЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ АЭС С ВЫСОКИМ ВЫГОРАНИЕМ

Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Пузиков Е.А.,
Кудинов А.С., Тимошук А.А., Криницын А.П., Рябков Д.В.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр-т, 28; e-mail: goletsky@khlopin.ru*

Ключевые слова: ОЯТ АЭС, экстракция, ТБФ, уран, плутоний, нептуний, технеций, цирконий, разделение, очистка.

Пурекс-процесс, использующий 30% ТБФ в парафинах в качестве экстрагента, был освоен на заводе в Саванна-ривер (США, 1954 г.) для переработки облученного природного урана в оружейных целях и сформировался в виде сильноокислотной версии к 1961 г. на заводе в Ханфорде, ставшей основой схем всех работающих радиохимических заводов. Она обеспечивала извлечение в 1-ом экстракционном цикле U, Pu, Np и Tc и отделение Np и Tc от Pu с потоком U (см. рис. 1а) с окончательной очисткой U и Pu от примесей в афинажных циклах.

В энергетических реакторах типа PWR и BWR выгорание ОЯТ возросло с 0,5 до 70 ГВт*сут/т ТМ), вследствие чего выросло содержание в нем трансурановых элементов (ТУЭ) и продуктов деления (ПД), часть которых экстрагируется ТБФ, а другие (Mo+Zr, Ba) склонны к осадкообразованию при растворении ОЯТ и упаривании ВАО. Tc катализирует окисление гидразина – стабилизатора U(IV), используемого вместо сульфамата Fe(II). Это привело к вводу в 1-ый цикл операции кислотной реэкстракции Tc (рис. 1з) с сопряженным полным выведением Np с U в ходе реэкстракции Pu путем восстановления U(IV) и разделением U и Np на 2-ом U цикле. Позднее (на UP-2) в цикл был введен блок барьерной промывки экстракта U от Pu, превратив структуру цикла из четырехблочной в семиблочную, что, однако не решило проблемы осадкообразования при упаривании ВАО.

Tc может быть выведен в рафинат (табл. 1, вариант 2- далее № *) по схеме РТ-1 (рис. 1б) при увеличении расхода сильноокислого промывного раствора в рамках двухзональной промывки, отличающей схему от хэнфордской, и введении в блок перекиси водорода.

Распределение компонентов по потокам представлено в табл. 2. Режим был испытан на стендах совместно с ПО "Маяк" и успешно опробован в производстве. В базовом варианте (№ 1) Tc выводится в слабокислом режиме совместно с Pu и Np. Всего было испытано 10 вариантов (табл. 1, № 1-10).

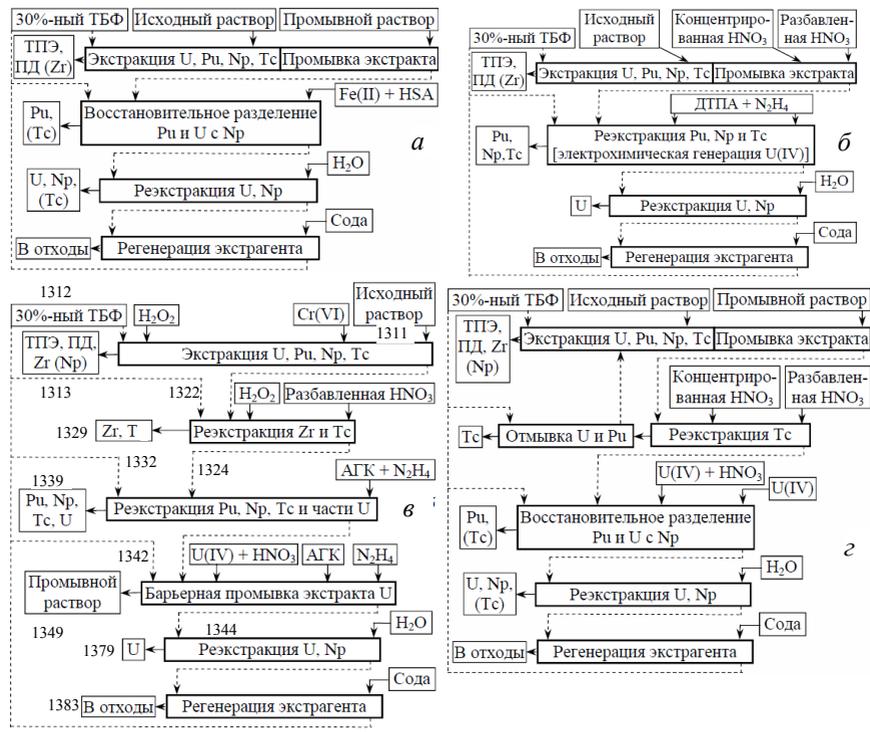


Рис. 1. Схемы 1-го цикла экстракции заводов в Ханфорде (а), РТ-1 (б), базовой технологии ОДЦ (в) и УР-3 (з).

На предотвращение осадкообразования нацелена одноцикличная схема в проекте ОДЦ (№ 6-10), где предусмотрена экстракция Zr наряду с U, Pu, Np и Tc при пониженной кислотности из-за соэкстракции с Cr(VI) и его реэкстракция в блоке оторванной кислотной промывки, благодаря чему Mo и Zr выводятся на упаривание и остекловывание с разными потоками (рис. 1в, 2).

Таблица 1. Проверенные варианты локализации Тс, Zr и Np в 1-ом цикле

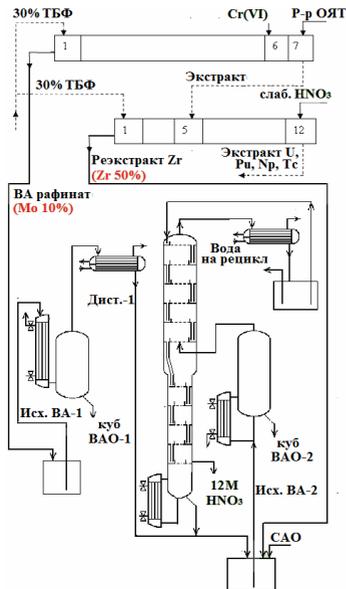
Продукт	Тип схемы (вариант)									
	РТ-1				РТ-2	ОДЦ		Суперпурекс		Ремикс
	1	2	3	4		1	2	№ 1	№ 2	
Число блоков	4	4	5	5	7	6	6	6	6	6
Рафинат	Zr	Zr, Tc	Np, Zr*	Zr	-	-	-	-	-	-
Реэкстракт 1	-	-	Tc	-	Zr	Zr	Zr	Zr, Tc	Zr, Tc	Zr, Np
Реэкстракт 2	Pu, Np, Tc	Pu, Np	Pu	Pu, Tc	Pu	Pu, Np, Tc	Pu, Np	Pu, (U)	Np	Pu
Реэкстракт 3	-	-	-	Np	Np, Tc	Барьер	Tc	Np	Pu+U	Tc
Реэкстракт U	U	U	U	U	U	U	U	U	U**	U
Карбонат. p-p	Не содержит целевых компонентов									

* – образование осадка молибдата циркония с забиванием экстрактора

** – реэкстракт урана содержит следы плутония

Таблица 2. Распределение компонентов ОЯТ по продуктам технологической схемы в опыте на модельном растворе ОЯТ

Наименование раствора	Состав раствора							
	HNO ₃ , моль/л	U г/л	Pu мг/л	Np мг/л	Tc мг/л	Zr г/л	Mo г/л	Mg г/л
Исходный раствор	4,4	230	2900	350	300	1,0	5,0	6,0
Рафинат	3,9	<1	<0,5	-	170	0,56	2,8	3,4
Реэкстракт Pu, Np	1,1	<1	8650	690	<10	-	-	-
Реэкстракт U	0,2	60	<0,1	35	-	-	-	-



В плане выведения Тс и Np реально два варианта с разной последовательностью их реэкстракции относительно вывода Pu(III) (№ 8 и 10), показанные в табл. 3 и 4. Схема № 8 является развитием линии UP-2, тогда как схема № 10 является оригинальной благодаря реэкстракции Np(V) с помощью H₂O₂ в присутствии Fe (III) или V(V) и выглядит более предпочтительной по балансу потоков при упаривании ВАО и САО.

Рис. 2. Схема обработки высокоактивных растворов в проекте ОДЦ

Таблица 3. Характеристики потоков при сильнокислотной переработке раствора ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 67 ГВт·сут/т ТМ и выдержкой 5 лет.

Поток		Состав растворов		
Код	Наименование	HNO ₃ , моль/л	U, г/л	Pu, мг/л
1311	Исходный р-р	1,8	424	5700
1313	Рафинаг	0,8	<0,01	3
1329	Резэкстракт Zr, Tc	4,5	<0,01	5
1339	Резэкстракт Pu	1,3	<0,1	6100
1349	Резэкстракт Np	0,75	<0,01	10
1379	Резэкстракт U	0,2	60	<0,1

Кодпо-тока	Состав раствора				
	Np, мг/л	Zr, мг/л	Tc, мг/л	Mo, мг/л	β,γ- актив. МБк/л
1311	400	1560	-	-	3,8E+6
1313	1	42	270	370	3,7E+6
1329	3	540	<10	220	9200
1339	<5	-	90	54	100
1349	490	-	<2	-	10
1379	0,1	-	<2	-	10 (²³⁷ U)

Код потока	Коэффициент очистки от					
	U	Pu	Np	Zr	Tc	β,γ
1311	-	-	-	-	-	-
Э1313	> 10 ⁴	> 10 ³	>100	~40	>30	-
1329	> 10 ⁴	> 10 ³	>100	106%	97%	800
1339	> 10 ⁴	99%	~100	>10 ³	>200	10 ³
1349	> 10 ⁴	>10 ³	93%	-	-	10 ⁴
1379	99%	>10 ⁴	500	-	-	10 ⁵

Таблица 4. Характеристики потоков при реэкстракции Zr с Np, Pu, Tc и U по схеме Ремикс (№10).

Код потока	Состав раствора					
	HNO ₃ , моль/л	U, г/л	Pu, мг/л	Np, мг/л	Tc, мг/л	Zr, мг/л
1311	2,0	510	220	200	660	1200
1313	1,0	<0,01	<0,1	0,3	20	120
1329	1,6	<0,01	0,1	410	80	1900
1339	0,6	<0,01	312	0,5	1,2	<10
1349	0,8	0,12	1,1	<0,1	630	-
1379	0,1	70	<0,01	<0,1	<1	-

**К ВОПРОСУ СОЗДАНИЯ БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКИХ
АТОМНЫХ БАТАРЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЯ-63
ВЫСОКОГО ОБОГАЩЕНИЯ**

**Пустовалов А.А.¹, Цветков Л.А.², Баранов Н.Н.³,
Мандругин А.А.⁴**

¹Институт динамики геосфер РАН,
119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 38, кор. 1,
e-mail: ap25605@gmail.com.,

²ООО «БИАПОС»,
119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 38, кор. 1,
e-mail: levtsvet@gmail.com

³Объединённый институт высоких температур РАН,
125412, г. Москва Ю ул. Ижорская, д. 13, стр. 2,
e-mail: nsmprve@iht.mpei.ac.ru

⁴Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
e-mail: aam1945@mail.ru

Ключевые слова: радионуклид, никель-63, бета-излучатель, полупроводник, период полураспада.

Анализируется состояние работ по созданию бета-вольтаических атомных батарей (АБ) в нашей стране и за рубежом. Обосновывается выбор радионуклидов, пригодных для создания на их основе АБ. Показано, что в АБ такого типа могут использоваться только радионуклиды – бета-излучатели с максимальной энергией бета спектра, не превышающей порога радиационных нарушений используемого полупроводника и периодом полураспада не менее заданного срока службы АБ. Приведены радиационно-физические характеристики таких радионуклидов.

Показано, что для создания АБ с длительным сроком службы (не менее 30 лет) пригодным является только никель-63, искусственный радионуклид – чистый бета-излучатель с максимальной энергией бета спектра 63 кэВ и периодом полураспада 100 лет.

Подчеркивается, что интерес к созданию АБ на никеле-63, по крайней мере в нашей стране, резко возрос после того, как соавторами этого доклада был предложен и, совместно с «Институтом молекулярной физики» РНЦ «Курчатовский институт», обоснован в начале 21 века кардинально новый способ промышленного полу-

чения высокообогащенного (не менее 80%) никеля-63 на действующих предприятиях Росатома.

Рассмотрена схема промышленного получения никеля-63 с обогащением на уровне 75-80% и проанализированы особенности основных технологических переделов.

На основе анализа результатов проведенных экспериментальных исследований с планарными кремниевыми структурами с р-п-переходом и источниками излучения на основе никеля-63 низкого обогащения (10-12%) сделан вывод, что для создания энергоемких и эффективных АБ необходимо использовать никель-63 высокого обогащения и полупроводниковые кремниевые структуры с развитой рабочей поверхностью, так называемые 3Д-структуры.

ПРОБЛЕМЫ РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОБЛУЧЕННЫХ МИШЕНЕЙ НИКЕЛЯ-62

Пустовалов А.А.¹, Цветков Л.А.¹, Баранов Н.Н.², Мандругин А.А.³

¹*Институт динамики геосфер РАН,
119334, Ленинский проспект, 38, корпус 1, Москва, Россия,
e-mail: biapos.office@g23.relcom.ru*

²*Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, Россия,
e-mail: nsmprrve@iht.mpei.ac.ru*

³*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет,
Москва, Россия, e-mail: aam1945@mail.ru*

Ключевые слова: облучение Ni-62, нейтронный поток, никель-63.

Искусственный радиоактивный изотоп никель-63, чистый бета-излучатель, образуется в процессе облучения мишени Ni-62 в нейтронном потоке ядерного реактора. В процессе получения целевой продукт загрязняется другими радиоактивными изотопами, возникающими из-за побочных реакций. Некоторые из этих радионуклидов являются гамма-излучателями и их присутствие в конечном продукте недопустимо или должно быть существенно ограничено.

Анализируются возможные источники загрязнения, проводится ранжирование примесей по степени их влияния на качество целевого продукта. Даются рекомендации по химической очистке исходного никеля-62, изотопному составу мишени после первого обогащения природного никеля, а также режиму облучения в ядерном реакторе. Приводится оценка допустимого уровня загрязнения гамма-излучающими примесями никеля-63, предназначенного для различных применений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 16-08-00068.

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ОТ ПАРОВ ТРИТИРОВАННОЙ ВОДЫ: СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ АДСОРБЦИИ И ФАЗОВОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Розенкевич М.Б.¹, Пак Ю.С.¹, Букин А.Н.¹, Маруннич С.А.¹,
Иванова А.С.¹, Перевезенцев А.Н.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл. 9, Россия, e-mail: rozenkev@mail.ru

²Международная организация ITER, Route de Vinon sur Verdon,
CS 90 046-13067, St. Paul-lez-Durance Cedex, France,

Ключевые слова: детритизация газов, пары воды, адсорбция, фазовый изотопный обмен.

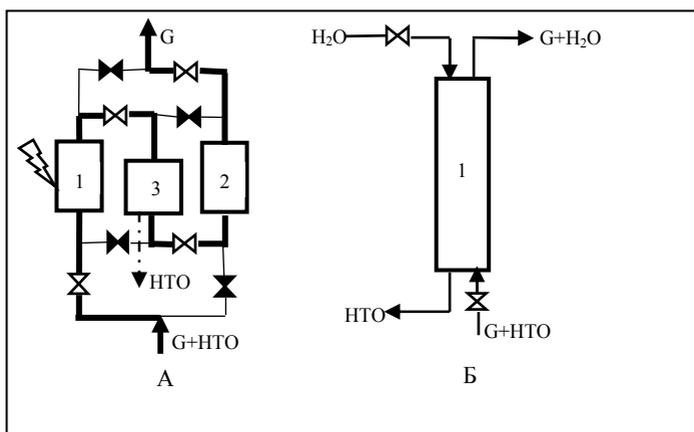
В настоящее время на ядерных объектах, проводящих работу с применением радиоактивного изотопа водорода – трития, для очистки технологических газовых потоков горячих камер или боксов, а также воздушных вентиляционных потоков от паров тритированной воды, как правило, используют технологию адсорбции на молекулярных ситах. В качестве альтернативы этому методу в последние 5-7 лет в РХТУ им. Д.И. Менделеева по заданию Международной организации ITER, которая ведет строительство опытного термоядерного реактора во Франции, была разработана новая технология, основанная на противоточном процессе фазового изотопного обмена воды (ФИО). Суть этого метода заключается в организации контакта очищаемого газового потока, содержащего пары тритированной воды, с природной водой в противоточной колонне, заполненной какой-либо насадкой с развитой поверхностью. Термодинамическое изотопное распределение трития между водой в жидкой и паровой фазах, характеризуемое коэффициентом разделения α , таково, что равновесная концентрация трития в жидкой фазе примерно на 10% выше, чем в паровой. Многократное повторение равновесного процесса изотопного обмена в совокупности с противоточным движением фаз позволяет на выходе газового потока их колонны получить любую степень детритизации (DF) газа, зависящую только от высоты колонны:

$$DF = [\lambda/(\alpha - \lambda)] \cdot [(\alpha/\lambda)^{N+1} - 1],$$

где λ – отношение потоков пара и жидкой воды, N – число теоретических ступеней разделения в колонне, $N = H_{\text{кол.}}/h_{\text{э.кв.}}$ ($h_{\text{э.кв.}}$ – часть высоты колонны, на которой устанавливается равновесие между покидающими ее противоточными потоками жидкой воды и пара).

На рисунке ниже приведены принципиальные схемы устройств для детритизации газов методом адсорбции (с регенерацией сорбента) и ФИО.

Даже визуальное сравнение приведенных схем показывает, что с эксплуатационной точки установка детритизации методом адсорбции значительно сложнее. Установка детритизации методом адсорбции требует периодического переключения аппаратов с режима сорбции на режим десорбции, в то время как колонна ФИО работает в непрерывном режиме. При этом, в отличие от адсорбции, требующей значительных энергетических затрат на стадии десорбции воды, энергетические затраты в процессе ФИО связаны только с преодолением потоком воздуха гидравлического сопротивления колонны, в то время как сама колонна не требует какого-либо обогрева при детритизации газа с любой исходной относительной влажностью.



Принципиальные схемы устройств удаления паров воды из газового потока G : A – адсорбция: 1 – аппарат в фазе десорбции, 2 – аппарат в фазе адсорбции, 3 – холодильник-конденсатор; B – фазовый изотопный обмен: 1 – колонна ФИО

В таблице ниже приведены некоторые сравнительные характеристики двух процессов при детритизации потока воздуха в $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ со 100% относительной влажностью при температуре 293К. Предполагается, что в процессе адсорбции используется цеолит с емкостью по воде 0,15 кг/кг адсорбента. Точка росы газа на выходе адсорбента 213К. Температура, при которой проходит регенерации адсорбента 623К, время регенерации 3 ч. Время фазы адсорбции аппарата – 12 ч. Оценка параметров колонны ФИО проведена с использованием экспериментальных данных, полученных в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Параметр сравнения	Метод детритизации	
	Адсорбция	Фазовый изотопный обмен
Значение DF , 10^3	2,35	2,35
Количество отхода в виде НТО, кг	19	17-19
Режим работы	периодический	непрерывный
Объем основных аппаратов, м^3	$0,9 \times 2 = 1,8$	1,2
Расход энергии, кВт	230	10

Приведенные данные демонстрируют большие преимущества технологии ФИО по сравнению с ныне используемой. Заметим, что величина DF при адсорбции ограничена давлением паров воды при точке росы осушенного газа, т.е. степень детритизации газа для свежего адсорбента совпадает со степенью его дегидратации. Кроме того, известно, что при повторном использовании адсорбента после его регенерации значение DF оказывается более чем на порядок величины меньше, чем степень дегидратации газа из-за «эффекта памяти», связанного с тем что тритий полностью не удаляется из структуры цеолита даже при температурах, значительно превышающих используемые для его регенерации. Что касается процесса ФИО, то величина DF при всех других равных условиях зависит только от высоты колонны. Например, для условий примера, рассмотренного в таблице, при изменении высоты колонны в 1,44 раза и ее объеме, равном объему адсорберов, величина DF составит $2,8 \cdot 10^4$, т.е. более чем на порядок величины больше, чем при адсорбции с использованием свежего цеолита. При этом высота колонны изменится с 5,0 до 7,2 м.

АМЕРИЦИЙ-241 – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ РАДИОНУКЛИД ДЛЯ РАДИОИЗОТОПНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Сарычев Г.А.¹, Колосков С.А.², Скачков Е.В.², Бердников В.М.²,
Пустовалов А.А.³, Цветков Л.А.³, Магомедбеков Э.П.⁴

¹ АО «Наука и инновации» РОСАТОМ,
119017, г. Москва ул. Б. Ордынка, д. 40, стр. 1, e-mail: GeASarychev@rosatom.ru

² ОАО «НИИТФА»,
115230, г. Москва, Варшавское ш., д. 46, e-mail: dep17@niitfa.ru

³ ООО «БИАПОС»,
119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 38, кор. 1, e-mail: ap25605@gmail.com.,

⁴ РХТУ им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: eldar@rctu.ru

Ключевые слова: америций-241, плутоний-238, РИТЭГ, к.п.д., Космос, термоэлектрические материалы, термоакустические энергоустановки.

Анализируется состояние работ по созданию и применению радиоизотопных источников энергии в нашей стране и за рубежом. Приводятся энергетические характеристики и основные области практического применения радиоизотопных термоэлектрических генераторов (РИТЭГ) на Sr-90 и Pu-238. Подчеркивается важность и безальтернативность применения РИТЭГ на Pu-238 в ближайшие годы для исследования Луны, планет Солнечной системы и Дальнего космоса.

В связи с прекращением производства Pu-238 обосновывается целесообразность использования Am-241 в РИТЭГ космического и наземного применения, ввиду того, что америций-241 по своим радиационно-физическим характеристикам близок к плутонию-238 и в настоящее время он наработан в достаточно больших количествах при утилизации оружейного плутония и переработке ядерных отходов атомных электростанций.

Приводятся сравнительные результаты расчетных исследований по определению аналогичных энергетических характеристик РИТЭГ на основе Pu-238 и Am-241 (удельная энергоемкость – Вт/кг, к.п.д, габаритные размеры, срок службы). Показано, что для РИТЭГ на основе Am-241 ваттного диапазона мощностей с использованием двухкаскадных термоэлектрических преобразователей возможно обеспечить к.п.д. на уровне (7-8)% и величину удельной

энергоёмкости не менее 1 Вт/кг. Делается вывод о целесообразности проведения работ, направленных на повышение к.п.д. РИТЭГ на Am-241 с использованием новых термоэлектрических материалов с ZT не менее 3-4 единиц, а также исследовать потенциальные возможности создания на основе Am-241 термоакустических радиоизотопных энергоустановок с ожидаемым к.п.д. на уровне (15-18)%, согласно предварительным оценкам.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
ИОНООБМЕННЫХ ТКАНЕЙ СЕРИИ «ФЭЦ»
ПРОИЗВОДСТВА НПП «ЭКТОС-АТОМ»**

Сахненко О.А., Кузнецова Н.А.

*ФГУП «ПО «Маяк», ЦЗЛ,
г. Озёрск, Челябинская область, ул. Ермолаева, д.18
e-mail: cpl@po-mayak.ru*

Ключевые слова: дезактивация, ферроцианидные и фосфорилированные ткани, коэффициент дезактивации.

Дезактивация является неотъемлемой частью производственного процесса и мероприятий по выводу из эксплуатации ядерных объектов.

Одним из наиболее распространенных методов дезактивации является обработка загрязненных поверхностей обтирочной тканью, смоченной в дезрастворе. Для интенсификации процесса отмычки и предотвращения переноса радиоактивных загрязнений с грязных участков на более чистые рекомендовано использовать вместо обычной обтирочной ткани ионообменные ткани.

Объектами исследований являлись дезактивирующие материалы серии «ФЭЦ» марок ФЭЦ, ФЭЦ-ФН, ФЭЦ-ФМ научно-производственного предприятия «Эктос-Атом» (г. Москва).

Целью данной работы являлось определение дезактивирующей способности материалов серии «ФЭЦ» от α - и β -радионуклидов на различных конструкционных и облицовочных материалах, а также сравнительная оценка исследуемых тканей со штатными материалами, которые обладают аналогичными свойствами и используются на федеральном государственном унитарном предприятии «Производственном объединении «Маяк».

Штатную фосфорилированную ткань готовят путем вымачивания хлопчатобумажного полотна в растворе, содержащем фосфорную кислоту и мочевины. Штатные дезактивирующие ткани на основе ферроцианида никеля и ферроцианида меди готовят путем вымачивания хлопкового полотна в суспензиях соответствующих солей. Выдержку полотен проводят при комнатной температуре в течение 30 мин. Далее после сушки материалов при температуре 110 °С ткани готовы к применению.

Установлено, что использование тканей серии «ФЭЦ» увеличивает эффективность дезактивации от 1,5 до 30 раз. Причем, основная часть загрязнения снимается после первого цикла дезактивации образцов. Дезактивирующие ткани серии «ФЭЦ» могут применяться для дезактивации нержавеющей и углеродистой стали. Использование данных материалов позволяет снизить исходное загрязнение оборудования до фоновых значений радиометрической установки. При этом дезактивация методом натирки более эффективна по сравнению с дезактивацией методом контакта. Дезактивирующая способность увеличивается в 2-3 раза при использовании в качестве смачивающего агента дезактивирующего раствора с массовой долей СФ-3К 3%.

Значения коэффициентов дезактивации конструкционных и облицовочных материалов при использовании тканей серии «ФЭЦ» и штатных дезактивирующих фосфорилированной и ферроцианидных тканей сопоставимы.

ВЛИЯНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛСУЛЬФОНА

Скворцов И.В., Родин А.В., Соколов И.П., Белова Е.В.

ФГБУН ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, bl174@bk.ru

Ключевые слова: переработка ОЯТ, UNEX-процесс, трифторметилфенилсульфон, термическая устойчивость.

Пожаровзрывобезопасность экстракционных систем, применяемых на объектах ядерного топливного цикла, в значительной степени определяется их термической и радиационной устойчивостью в условиях осуществления технологического процесса. При этом обеспечение термической устойчивости связано с выявлением и предотвращением нежелательных взаимодействий между компонентами системы при повышенных температурах. Это относится и к экстракционным процессам фракционирования высокоактивных радиоактивных отходов, включая UNEX-процесс – универсальный экстракционный процесс одновременного извлечения цезия, стронция, РЗ и ТПЭ. В качестве разбавителя экстрагента используют трифторметилфенилсульфон (ФС-13).

Целью исследования было определение влияния азотной кислоты на термическую устойчивость ФС-13, используемого в качестве разбавителя экстрагента в процессе фракционирования радиоактивных отходов.

Для исследования термической стабильности ФС-13 в условиях обеспечения постоянной скорости нагрева использовали установку для исследования при атмосферном давлении, содержащую программатор скорости нагрева и управляющий компьютер. При проведении данных экспериментов скорость подъема температуры составляла 1 град/мин.

Ионизирующее излучение радионуклидов имитировали с помощью облучения образцов на линейном ускорителе электронов УЭЛВ -10-10 С70 с вертикально сканирующим пучком электронов.

При исследовании термического поведения индивидуального трифторметилфенилсульфона на кривых зависимости температуры образцов от времени нагрева не было обнаружено экзотермических эффектов в диапазоне заданных термостатом значений температур до 150-160°C.

При достижении 120°C и слабом газовыделении в образце имел место эндотермический процесс, относящийся к кипению раствора азотной кислоты (температура кипения азеотропной смеси состава 68.4 масс. % азотной кислоты и 31.6 масс.% воды равна 120.7 °C). При этом процесс кипения мог сопровождаться другими эндотермическими процессами (термическим разложением азотной кислоты и гидролизом трифторметилфенилсульфона), интенсивность которых возрастает с увеличением температуры.

Полученные данные указывают на то, что при атмосферном давлении ФС-13 интенсивно не взаимодействует с 16.46 моль/л раствором азотной кислоты вплоть до температуры его кипения.

Результаты экспериментов, проведенных применительно к нагреву образцов в автоклаве (закрытая система), показали, что даже при концентрации азотной кислоты 14 моль/л на кривой роста температуры исследуемого образца во времени отсутствуют термические эффекты вплоть до величины 160°C, задаваемой термостатом. При этом незначительно изменялось и давление в системе.

При температуре термостата 200°C для 15.7 моль/л раствора азотной кислоты, контактирующего с ФС-13, при 160°C зафиксирован нечетко выраженный экзотермический эффект, который сопровождался ростом давления в системе до 6 МПа за счет образования не растворимых в воде газов.

Полученные в ходе работы данные свидетельствуют о том, что растворы азотной кислоты с концентрацией до 14 моль/л не интенсивно взаимодействуют с ФС-13 с экзотермическим эффектом и газовыделением при нагреве до 160°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ, ТОРИЯ И УРАНА ИЗ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ФОСФОГИПСА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТБФ И Д2ЭГФК

Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, д. 19,
e-mail: trofimov@geokhi.ru*

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, микроволновое излучение, редкоземельные элементы, уран, торий, монацитовый концентрат, фосфогипс.

Впервые сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) с применением ТБФ, Д2ЭГФК и их аддуктов с HNO_3 использована для извлечения РЗЭ, Th и U из монацитового концентрата (МК) и фосфогипса (ФГ). Выделение РЗЭ из МК и их отделение от Th и U с применением СКФЭ становится возможным после спекания МК с Na_2CO_3 в присутствии угля под действием микроволнового (МВ) излучения и превращения фосфатов РЗЭ, Th и U, содержащихся в МК, в их оксиды (МКС). Из полученного таким образом порошка МКС извлекается до 50% РЗЭ аддуктами ТБФ и Д2ЭГФК с HNO_3 в условиях СКФЭ. При этом Th и U остаются в твердой фазе. После полного растворения остатка МКС в смеси 4 моль/л HCl с 0,05 моль/л HF в условиях СКФЭ с использованием Д2ЭГФК торий и уран количественно переходят в органическую фазу и, таким образом, отделяются от РЗЭ, остающихся в кислом растворе [1].

Определены условия количественного выделения РЗЭ, Th и U из ФГ методом СКФЭ. На основе полученных результатов предложены технологические схемы комплексной переработки МК и ФГ с использованием метода СКФЭ с целью извлечения РЗЭ и их отделения от Th и U.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Винокуров С.Е., Маликов Д.А., Баторшин Г.Ш., Мясоедов Б.Ф. Выделение редкоземельных элементов и тория из монацитового концентрата методом сверхкритической флюидной экстракции // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 291-294.

МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОЛИЗА ОЯТ

Шульц О.В.

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»
456770, Челябинская обл., г. Снежинск, ул. Васильева 13
e-mail: O.V.Shults@vniitf.ru

Ключевые слова: Электрорафинирование, переработка ОЯТ.

В настоящее время стоит задача оптимизации технологических режимов отдельных стадий пирохимического метода переработки ОЯТ и технологического процесса в целом. Разрабатываемая модель процесса электролиза нитридного ОЯТ предназначена для описания влияния параметров проведения процесса на качественный и количественный состав получаемых продуктов.

В основе модели лежит принцип независимости протекания совмещенных реакций (ПНПСР). Все совмещенные реакции, протекающие в системе, объединяются по принципу суперпозиции поляризационных кривых (ПСПК). Согласно этому принципу поляризационная кривая, снятая на электроде, на котором одновременно протекают несколько реакций, может быть получена алгебраическим сложением по току поляризационных кривых всех частных реакций.

В соответствии с ПНПСР для каждой комбинации катодной и анодной реакций можно определить:

- потенциалы электродов по уравнению Нернста;
- проводимости электролита в каждой области по данным о концентрациях и подвижностях ионов;
- сопротивления за счет кинетики химических реакций по принятой в рамках модели формуле (обратно пропорционально скорости, определяемой по закону действующих масс).

Из полученных величин проводимостей, сопротивлений химических реакций, а также омического сопротивления внешней цепи, рассчитывается полное сопротивление цепи для каждой комбинации катодного и анодного процессов.

По данным о приложенном внешнем напряжении и рассчитанным потенциалам электродов определяется суммарное напряжение между электродами.

Таким образом, зная суммарное напряжение и суммарное сопротивление для каждой комбинации i -й реакции на катоде и j -й реакции на аноде, по закону Ома определяется ток по каждой такой комбинации реакций i и j , соответственно ток по каждой катодной и каждой анодной реакцией (согласно ПСПК).

Расход компонентов по реакциям рассчитывается согласно законам Фарадея и с учетом диффузии (при условии линейной зависимости концентрации от координаты).

Для проверки адекватности разрабатываемой модели был выполнен ряд расчетов процесса электролиза некоторых составов, содержащих основные компоненты ОЯТ в различных комбинациях. Результаты расчетов были проанализированы с точки зрения качественного выполнения основных закономерностей, наблюдаемых при электролизе подобных систем. Анализ показал качественное совпадение результатов расчета с ожидаемыми закономерностями, как для простых, так и для сложных (многокомпонентных) систем. Также был выполнен расчет постановки, аналогичной эксперименту, описанному в работе [1]. Анализ результатов расчета показал хорошее качественное и количественное соответствие экспериментальным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jinsuo Zhang. Kinetic model for electrorefining, part I: Model development and validation. Progress in Nuclear Energy 70 (2014) 279e286.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А	Быков В.И.	53
Аверкина А.С.	Быков Р.С.	41, 50
Азаров В.Н.	В	
Айтуарова А.Ш.	Варфоломеев С.Д.	53
Акулин В.В.	Василенко Е.А.	55
Андрюхина Е.Ю.	Васильев А.М.	156
Анцыперов С.А.	Васильева Л.В.	156
Артёмьев А.И.	Васипов В.В.	158
Аснин Л.Д.	Вершинина Ю.С.	34
Астафуров В.И.	Винокуров Е.Г.	55
Астафурова М.В.	Владимцева И.В.	231
	Власик А.С.	336
Б	Войт А.В.	286
Бавин Р.Р.	Волкова Т.С.	10
Багрова Е.Г.	Волчок В.М.	44
Бакланов А.В.	Вольхин В.В.	250
Банзула Ю.Б.	Воронцова К.А.	198
Баринов Н.Н.	Воронюк И.В.	345
Бархударян Д.Н.	Воротнева С.Б.	58, 61, 64
Батракова К.С.	Восмериков С.В.	26
Батуева Т.Д.	Вошкин А.А.	280, 282, 284
Бейзель Н.Ф.	Выгодский Я.С.	29, 31
Белобелецкая М.В.	Выотовтов А.А.	158
Белозерова А.А.		
Белоусов А.Л.	Г	
Беляков Д.А.	Габышев М.В.	163
Богатиков В.Н.	Гаврилова Е.А.	161
Бояринцев А.В.	Галиева Д.Д.	41, 50
Бояринцева Е.В.	Галкин И.С.	337
Боярникова Н.Г.	Галль Л.Н.	165
Бурмистров В.В.	Галль Н.Р.	165
Бурцев А.А.	Галузин Д.Д.	206
Бурьянов Д.М.	Галиметдинов Ю.Г.	221
Бутусов О.Б.		

Гатаулина А.Р.	241
Герман К.Э.	193
Гиганов В.Г.	258
Гозиян А.В.	258
Голованчиков А.Б.	58, 61, 64, 260
Голубина Е.Н.	299
Горюноква А.А.	100
Греднев Д.О.	168
Грибанов Е.Н.	171
Григорьева Т.Ф.	26
Гришаков К.В.	100
Громов П.Б.	291
Губаревич Г.П.	236
Губин А.С.	195, 226
Губин А.Ф.	301
Гусев Д.М.	75

Д

Демидов А.В.	337
Денисова М.Н.	173
Дженлода Р.Х.	284
Дмитриев Е.А.	67, 69
Долотовская Н.В.	72
Долотовский И.В.	72
Дрогобужская С.В.	203, 342
Дрябина С.С.	239
Дрябина С.С.	223
Духанина Е.Г.	176
Дьякова Л.В.	263
Дьячкова Л.Н. ²	26
Дюсембаева А.А.	108

Е

Евдокимова О.В. ¹	266
Егоров А.Ф.	75, 106
Елизарова И.Р.	178
Елизарова И.Р.	181, 184
Елисеева Т.В.	345
Ерастов А.А.	269, 272
Ершова Я.Ю.	275
Ефанов В.А.	14

Ж

Жегров Е.Ф.	12
Женса А.В.	103
Жусупова Г.Е.	247

З

Заботин М.Ю.	12
Заводова Е.А.	77
Зайнуллин О.Б.	275
Зайцев И.С.	187
Зайцев С.Ю.	187
Закас Н.П.	304
Зауэр Е.А.	190, 277
Захаров В.В.	14
Заходяева Ю.А.	280, 282, 284, 286
Земцова Е.А.	17
Зиновьева И.В. ²	280, 282
Зотов Ю.Л.	44, 80, 168

И

Иванюк Г.Ю.	181
Изюмова К.В.	280
Ильин В.А.	193, 208
Ильин В.И.	86
Ильина К.С.	80
Ильина Л.А.	133
Исаева Е.К.	289
Исаева Н.А.	243
Исмаилова А.С.	81, 84
Исупов В.П.	297

К

Каграманов Г.Г.	144
Кадырова Г.И.	291
Казакон Д.А.	250
Казаринов И.А.	315
Калмантаева К.Р.	20
Камилова П.М.	243
Кантор О.Г.	121
Кантюков Р.А.	136
Кантюков Р.Р.	47, 55
Карязов С.В.	7
Касиков А.Г.	263, 294, 326
Катасонова О.Н.	284
Катраева И.В.	201
Катунина А.И.	297
Качмарски К.	250
Кашаед Е.А. ²	22
Керженцева В.Е.	304

Кизим Н.Ф.	299	Лозинская Е.И.	29, 31
Киргина М.В.	94	Ломакин С.М.	53
Кисиленко П.Н.	86	Ломовский И.О.	308
Климова Е.В.	124	Ломовский О.И.	308
Климович А.А.	161	Лукашова А.А.	91
Клюшин А.Ю.	110	Лысакова Е.И.	275, 289
Коваленко К.А.	304	Люткова А.Н.	297
Козлов П.В.	206	Ляханов Ю.А.	7
Колесников А.В.	86	Ляхов Н.З.	26, 347
Колесников В.А.	301		
Колотова О.В.	228	М	
Кольцова Э.М.	103	Майлин М.В.	94
Кондратьева Е.С.	301	Майорова А.В.	198
Кондрашова Н.Б.	255	Макарова А.С.	97
Коннова А.А.	44	Максимкин М.В.	113
Конькова Т.В.	318	Мартынова М.М.	269, 272
Копица Г.П.	141, 339	Масленникова Л.С.	310
Копкова Е.К.	291	Маслобоева С.М.	184
Кошель Г.Н.	336	Масюкевич С.В.	165
Крол Г.	250	Матвеев А.А.	29
Крутько Н.П.	22	Медведев В.П.	216
Кручина И.Ю.	339	Медков М.А.	331
Кузнецов А.В.	260	Меркушкин А.О.	313
Кузнецова И.К.	67, 69	Мешалкин В.П.	100, 116, 136
Кузнецова М.А.	228	Милёхин Ю.М.	29
Кукина О.С.	29	Митричев И.И.	103
Кукушкина Ю.А.	339	Михайличенко А.И.	318
Кулешов Д.О.	165	Михайлова П.Г.	106
Куликов М.В.	67, 69	Михеева Э.Р.	201
Куликова О.А.	34	Мищенко К.В.	347
Курганова Е.А.	336	Мокрецова И.С.	127
Кутырева М.П.	241	Мокшина Н.Я.	210, 324
Кушнир А.А.	195	Мудрый Ф.В.	34
		Мурашова Н.М.	328
Л		Мясников С.К.	282
Лавлинская М.С.	324		
Лапшина С.В.	89	Н	
Ларин Е.А.	72	Навроцкий А.В.	176, 239
Лебедев М.П.	163	Назарюк В.В.	108
Лёвшукина С.А.	75	Нехаевский С.Ю.	313
Левченко Л.М.	304	Никитина Над. В.	315
Левчишин С.Ю.	328	Никитина Нат. В.	315
Логинова О.А.	210	Николенко Ю.М.	286
Логутенко О.А.	347	Новаков И.А.	176, 223, 239
		Новиков А.И.	203

О

Овсеенко Л.В.	22
Овсянникова Н.В.	216
Окаи Д.Э.Я.	110
Орлова В.А.	206
Оскотская Э.Р.	171
Осталкевич С.С.	208
Очкин А.В.	313

П

Панарин В.М.	100
Папкина М.В.	318
Парфенов Н.Н.	35
Патрушева Т.Н.	321
Пахомова О.А.	210, 324
Первушин В.В.	14
Пестов А.В.	266
Петров В.Г.	212
Петрова А.М.	326
Петрова Е.П.	216
Петрухина Е.В.	218
Печищева Н.В.	198
Писарев К.П.	337
Подгузкова М.В.	201
Поисова Т.П.	29
Польская Н.Н.	218
Полюткина Т.С.	35
Полякова А.С.	328
Попов Д.В.	47
Попова Л.В.	226
Попова М.И.	35
Постоев А.Е.	228
Пророков А.Е.	118
Проскурина В.Е.	221
Прохоренко Н.А.	64
Пучков А.Ю.	113
Пыжьянова Л.Р.	81

Р

Рахимова Н.А.	216
Ревва И.Б.	37
Ремизов М.Б.	206
Репин П.С.	226
Руденко М.С.	223, 239
Рудских В.В.	10

С

Саблина А.М.	260
Савченко А.В.	236
Сальникова Ю.А.	195
Самойленко А.Ю.	218
Самсонов Е.В.	116
Санаева Г.Н.	118
Санникова Н.Ю.	226
Сапрыкин А.И.	304
Саунина И.В.	171
Сафонов А.В.	193, 208
Семенов М.А.	206
Середя В.А.	206
Сивцев П.В.	163
Сидоров О.И.	29, 31
Сидоров П.В.	12
Силаева Е.Ю.	124
Синегрибова О.А.	310
Словинская Н.Ю.	20
Снежко Н.Ю.	321
Соболева Е.К.	130
Соколов В.В.	31
Соколов Ф.П.	34
Соколова И.В.	228
Спивак С.И.	81, 84, 121
Стеблевская Н.И.	331
Степанов С.И.	258, 310
Степанов С.П.	163
Строгонов Д.О.	7
Суворова В.С.	127
Сукачева И.А.	304
Суханов П.Т.	195, 226

Т

Тарасов В.П.	193
Тарасова Н.П.	97
Тарасова Т.А.	67, 69
Татаренкова Д.В.	127
Темиргалиева А.К.	161
Тертишников И.В.	234
Титков А.И.	347
Тихонова А.А.	231
Тишин О.А.	124, 127, 130
Трегубова В.Е.	193, 208
Трушин А.М.	67, 69
Тужиков М.О.	234
Тупикина Е.М.	89

У

- Улахович Н.А. 241
Ульянова Т.М. 22

Ф

- Фарносова Е.Н. 144
Фатеев К.А. 133
Ферапонтов Ф.В. 31
Фомина Н.С. 165
Фомичев В.Т. 236
Фомкин А.А. 334
Фотина К.М. 223, 239
Фролов А.С. 44, 336
Фукс С.Л. 17

Х

- Хамова Т.В. 141, 339
Харитонов В.Н. 127, 130
Хейн Пьей 258
Хижняк Т.В. 193, 208
Хитрин С.В. 17
Ходченко С.М. 50
Холькин А.И. 321

Ц

- Царькова М.С. 187
Цветкова И.Н. 141
Цыбенкова С.Б. 53
Цыганкова М.В. 275, 289
Чёрикова К.В. 64
Черненко В.А. 231
Чионов А.М. 136
Чурилина Е.В. 195

Ш

- Шаброва Е.С. 221
Шавыкина К.А. 139
Шаталин Ю.В. 337
Шаталов Г.В. 195, 324
Шацкая С.С. 297
Шашкова Ю.И. 280, 282
Шевченко А.А. 22
Шигапов М.Я. 241
Шилова О.А. 141, 339
Шиманский В.А. 7, 35
Широкая А.А. 342
Шитова В.О. 144
Шкинев В.М.
Шкинев В.М. 280, 282, 284
Шкинев В.М.
Шлык Д.Х. 286
Шолохова А.Ю. 345
Шпигун Л.К. 243
Шулевич Ю.В. 176
Шульженко А.С. 37
Шумилова М.А. 212
Шуняев К.Ю. 198, 266

Щ

- Щелокова Е.А. 291
Юнусова Д.С. 121
Юхин Ю.М. 347

К

- Kosheleva M.K. 147, 149

R

- Rudobashta S.P. 149

Научное издание

**V МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХТ'16**

Сборник тезисов докладов сателлитной конференции
XX Менделеевского съезда
по общей и прикладной химии

Тезисы докладов представлены в авторской редакции

Т о м 3

Выпускающий редактор *В. В. Свитачева*
Компьютерная верстка *Т. Е. Малютиной*

Темплан 2016 г. (научные издания). Поз. № 41н.
Подписано в печать 05.05.2016. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 27,9.
Тираж 230 экз. Заказ № 295

