

Дальневосточное отделение РАН
Отделение химии и наук о материалах
Научный совет по научным основам химической технологии
Научный совет по аналитической химии
Научный совет по адсорбции и хроматографии
Комиссия по экстракции Научного совета РАН по неорганической
химии
Институт химии ДВО РАН
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Дальневосточное федеральное предприятие по обращению с
радиоактивными отходами» («ДальРАО»)



**МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
ПО СОРБЦИИ И ЭКСТРАКЦИИ
29 сентября – 4 октября 2008 г.**

Материалы

Владивосток

Far East Branch of the Russian Academy of Sciences
Department of Chemistry and Material Science
Scientific Council on Fundamentals of Chemical Technology
Scientific Council on Analytical Chemistry
Scientific Council on Adsorption and Chromatography
Committee on Extraction of Scientific Council on Inorganic Chemistry
Institute of Chemistry, Far East Branch of RAS
N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS
Federal State Unitary Enterprise «Far East Federal Enterprise on
Radioactive Waste Management» («DalRAO»)



**INTERNATIONAL SYMPOSIUM
ON SORPTION AND EXTRACTION
September 29- October 4, 2008**

Precisions

Vladivostok, Russia

УДК 541.18+542.61
ББК 24.5+24.6

Международный симпозиум по сорбции и экстракции: материалы / под общей ред. д.х.н. Медкова М.А. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 332 с.

В сборнике публикуются материалы Международного симпозиума по сорбции и экстракции, проходившего с 29 сентября по 4 октября 2008 г. в г. Владивостоке на базе Института химии ДВО РАН.

Материалы предназначены для широкого круга специалистов, связанных с вопросами теоретического исследования и практического применения процессов сорбции и экстракции в химии.

Редакционная коллегия:

Н.И. Стеблевская – к.х.н., старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН;

Н.В. Полякова – к.х.н., научный сотрудник Института химии ДВО РАН;

А.В. Войт – научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

Под общей редакцией М.А. Медкова – д.х.н, заведующего лабораторией переработки минерального сырья Института химии ДВО РАН.

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ В РАДИОЭКОЛОГИИ

Сергиенко В.И., Авраменко В.А.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, avramenko@ich.dvo.ru

Prospects of development of nanosrtuctured sorption materials are discussed. A principal scheme of these materials synthesis from xerogels is presented. The efficiency of new materials for liquid radioactive waste is shown. The focus was made on the materials stability and substantial reduction of the formed solid waste to be sent for final disposal.

В докладе рассмотрены возможности новых сорбционных и сорбционно-реагентных материалов для решения различных проблем радиоэкологии, связанных с селективным извлечением и концентрированием радионуклидов. Новые сорбционные и сорбционно-реагентные материалы, получаемые в виде наноразмерных кристаллических структур, селективных к радионуклидам, стабилизированных пористыми ксерогелями или углеродными волокнами, показывают намного более высокую селективность по сравнению с обычными кристаллическими и композитными сорбентами, в которых размеры кристаллической фазы составляют единицы и десятки микрон.

Именно сверхмалые размеры кристаллов обеспечивают уникальные сорбционные свойства таких сорбентов. В докладе рассмотрены теоретические вопросы синтеза наноразмерных сорбентов, стабилизированных пористыми матрицами, показана возможность направленного синтеза таких материалов. Рассмотрены практические способы синтеза наноразмерных сорбентов и сорбционно-реагентных материалов. Проведено изучение зависимости сорбционных свойств получаемых наноразмерных материалов от свойств исходных прекурсоров и способов иммобилизации наночастиц сорбентов в пористых матрицах. Показано, что наноразмерные сорбционные материалы обладают селективностью в десятки раз выше, чем имеющиеся в настоящее время промышленные образцы селективных сорбентов.

Разработанные принципы направленного синтеза селективных к долгоживущим радионуклидам сорбентов позволяют создавать селективные сорбенты непосредственно для решения конкретных задач, возникающих при переработке ЖРО того или иного состава на конкретных объектах.

Использование селективных наноразмерных сорбентов возможно в так называемой сорбционно-реагентной схеме, в которой селективные сорбенты синтезируются из прекурсоров (сорбционно-реагентных материалов) в процессе очистки ЖРО. Сорбционно-реагентная схема имеет значительное преимущество в том, что состав очищаемых растворов непрерывно корректируется в процессе очистки с тем, чтобы достичь максимальной эффективности извлечения долгоживущих радионуклидов.

Рассмотрены возможности новой сорбционно-реагентной технологии переработки жидких радиоактивных отходов. Приведены примеры реализации данной технологии при переработке жидких радиоактивных отходов различных типов, образующихся в процессе эксплуатации, ремонта и утилизации АПЛ.

Разработанные новые сорбенты и сорбционно-реагентные материалы успешно апробированы на практике и применяются в последнее время для переработки жидких радиоактивных отходов, образующихся при ремонте, эксплуатации и утилизации атомных подводных лодок. Применение сорбционной технологии позволяет создавать мобильные установки для решения проблем очистки ЖРО на различных объектах. При этом исключается необходимость транспортирования ЖРО на значительные расстояния. Последнее особенно актуально для Дальнего Востока России, где расстояния между объектами, на которых образуются ЖРО, и, например, стационарным заводом переработки (ПЗО «Ландыш») измеряются иногда тысячами километров. Для практического решения данных вопросов было создано опытное производство наноразмерных селективных сорбентов и сорбционно-реагентных материалов.

DEVELOPMENT OF SOLVENT EXTRACTION FOR SEPARATION OF SUBSTANCES AND PRODUCTION OF FUNCTIONAL OXIDE MATERIALS

Kholkin A.I.¹, Patrusheva T.N.², Belova V.V.¹

¹*Kurnakov institute of general and inorganic chemistry of RAS, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia, kholkin@igic.ras.ru*

²*Krasnoyarsk polytechnic institute of Siberian Federal University, Svobodniy pr. 79, 660049, Krasnoyarsk, Russia, pat55@mail.ru*

The scientific bases of binary extraction (extraction with salts of organic acids with organic bases) have been developed. Binary extraction

was applied in the extraction of copper from leaching solutions of oxygenized ores, in the purification of solutions from iron, in the extraction of indium, cadmium, molybdenum, noble metals and in other processes. Interface distributions of cations and anions in the binary extractant systems are interconnected; the use of combination of organic cations and anions with different properties in composition of binary extractants opens various new possibilities.

The scientific bases of extraction-pyrolytic method of functional oxide material production have been developed. The method provides for solvent extraction of material components, mixing of extracts with following pyrolysis of mixtures of extracted species.

The extraction-pyrolytic method was applied for obtaining of films of HTSC materials. Films 0.1–1 μ of thickness were obtained. A uniform distribution of elements was achieved in the films with buffer layers on various substrates: silicon single crystals, sapphire, strontium titanate, magnesium oxide. The value of T_c for films was lower than that for pellets.

The developed method was tested for obtaining of magnetic films of cobalt ferrites. As a result of 3–10 cycles Co-ferrite films of 0.1–0.5 μ thick were obtained. DTA curves of the Fe and Co carboxylates showed that decomposition and solidification of the components took place at 260–290 °C. It was found that the optimal annealing temperature at which the films became magnetic was 450–500 °C.

Ferro-electric materials such as BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{BaBi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{SrBi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.1; 0.3$), $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ were obtained with the extraction-pyrolytic method. Monophase powders of titanates of strontium, barium and zirconium were obtained at 800 °C. Compared to the solid synthesis from a mixture of oxides the temperature of phase formation was lowered by 500 °C. Films of ferro-electric materials were formed on the surfaces of citall, polikor and glass. It was shown that BaTiO_3 and SrTiO_3 films consisted of uniform towards size and shape of grains about the size of 100–150 nm. The values of the dielectric penetration of BaTiO_3 and SrTiO_3 films were higher (950 and 650) than that for films of the same composition obtained with sol-gel method (140 and 250).

The extraction-pyrolytic method owing to its simplicity and efficiency may be successively applied to produce not only complicated but also simple oxidized materials that was shown taking as an example of tin oxide films for gas sensors. It was shown that the thermal decomposition of tin carboxylate on substrate (Al-foil) leads to the formation of numerous centers of crystallization as well as nanocrystalline structure obtaining after annealing. The resistance depending on temperature of synthesis of tin oxide films was investigated and the minimal value of resistance (1.2–

2,3 kOm) was found at 350–400 °C. In agreement with DTA investigations the solid oxide was obtained in that region of temperature. It was found that in SnO₂ films the electronic conductivity was absent.

The developed method, in which organic solutions of metal extracts are used as initial precursors in obtaining organic films, was modified to obtain casing ceramic pigments. To obtain blue cobalt pigments an aqueous emulsion of mixture of cobalt and aluminum extracts was applied. During contact with suspension of calcium silicate the extracts formed organic casing. Further the thermal decomposition of the extracts and the annealing of the material at 800–960 °C were carried out. According to the procedure, significant lowering of cobalt consumption and annealing temperature was achieved.

The main advantages of the developed extraction-pyrolytic method are:

- homogeneity of organic extracts and their mixtures, uniformity of intermediate and final products;
- decreasing temperature and duration of synthesis of products due to high reactive capacity of products of pyrolysis of metal extracted compounds;
- method is universal and allows obtaining oxide substances and materials of various composition;
- method is universal for addition into material composition of metals existing in aqueous solutions as cations and (or) complex metal containing anions;
- method is universal for obtaining different materials such as ceramics, powders and films on substrates of various composition, size and shape;
- method is characterized by simplicity in successive covering films or layers of the same or different composition;
- any initial materials including industrial products and technological solutions of different productions, secondary and technogeneous raw materials can be used because of their cleaning during extraction of desired components;
- simplicity and cheapness (there is no need in complex equipment, expensive extractants and initial metal salts).

Thus, by using the developed extraction-pyrolytic method functional oxidized materials such as films, powders and ceramics of various composition and different properties have been obtained. Physical characteristics of the obtained samples do not concede to those of materials obtained by other methods and in some cases these characteristics were better. The developed method can be widely used in production of different materials, for example, covers, lithographs, composition materials, catalysts on substrates, casing pigments and etc. The method can be used in

obtaining of covers and fine dispersion powders through pulverizing of extracts. Thus, the developed method provides for application of extraction systems for producing inorganic compounds and materials directly from organic extracts avoiding stripping of metals into the aqueous phase with following synthesis.

Financial support of Russian Foundation for Basic Research (grant N 07-03-00993) and Krasnoyarsk Foundation of Science (grant "Enesei" N 07-03-96803) are gratefully acknowledged.

DESIGN OF SUPRAMOLECULAR EXTRACTANTS FOR METALS RECOVERY AND SEPARATION

Yakshin V.V., Kotlyar S.A.

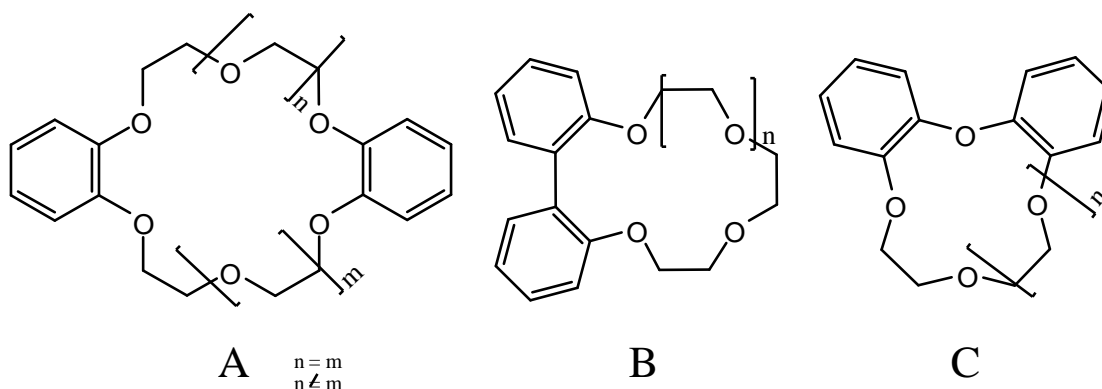
All-Russian Research Institute of Chemical Technology, 33, Kashirskoe Shosse, Moscow, 115230, Russia

In the present time supramolecular endoreceptors of macrocyclic crown-ethers type have become one of the most popular chemical reagents with a very wide application area, including processes of extraction recovery and separation of elements close in chemical properties.

Special place in the chemistry of macrocyclic endoreceptors is occupied by dibenzocrown-ethers (DBCE) due to a relative ease of their obtaining and a wide range of possibilities for synthesis of various derivatives on their base.

All DBCE can be classified according to mutual location of benzene rings as symmetric (distal) and asymmetric (proximal) analogs which can be different in chemical properties. In presence of biphenyl fragments in DBCE structure additional stabilization of generating complexes is possible at the expense of change of dihedral angle between planes of phenyl rings (twisting). Analogous picture is observed at introduction into structure of crown-ethers diphenyloxide spacers because of phenyl rings mobility increase due to hindered rotation of $Csp^2-O-Csp^2$ bond. These regularities can be utilized for design of new selective endoreceptors for metals separation in extraction processes.

With this purpose distal ($n = m$) and proximal ($n \neq m$) DBCE (A), crown-ethers with diphenyl fragments (B) and crown-ethers with diphenyloxide spacers (C) have been synthesized:



The study of extraction ability of distal and proximal isomers dibenzo-18-crown-6 (A) in processes of metals recovery from nitric acid media show more high distribution coefficients of metal (D_M) for distal isomers as compared with proximal analogs but separation coefficients of metals (β) is higher for proximal isomer.

Introduction of orto-substituted diphenyl fragments (B) in crown-ether structure causes the appearance of conformational mobile atropoisomers with specific extraction properties. While extraction with these compounds of 23 elements from nitric acid solutions it has been established that they are better than DB18C6 in values D_M , and macrocycle with shortest oxietylen chain (B, $n = 1$) possesses the highest extraction ability. As length of oxietylen fragment increases (B, $n = 2$, $n = 3$), extraction ability of crown-ethers decreases in relation to majority of studied metals (with exception of Pb and Ag). Moreover these endoreceptors become selective for extraction recovery of lead and silver.

For crown-ethers with diphenyloxide spacers (C) value D_M is higher than for derivatives of type A. For 3d-metals cations the so-called "selective plateau" is observed. Monotonic increase of values D_M for main subgroup elements of III group is emphasized with growing of ionic radius.

The established regularities between space structure of dibenzocrown-ethers and their extraction ability in recovery and selection of metals from nitric acid solutions are used for designing new effective and selective supramolecular extractants.

EXTRACTION SEPARATION OF ACTINIDE AND RARE EARTH ELEMENTS BY CROWN-ETHERS

Tsivadze A.Yu.

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
Russian Academy of Sciences*

*31-4, Leninsky prospekt, Moscow, 119991, Russia
tsiv@phyche.ac.ru*

According to the expert predictions of Russian specialists, the advancement of separation methods in nuclear and chemical industry will be complicated at XXI century due to toughening the rules of the environmental protection, the reduction of the level of chemical and radioactive pollution, the minimization of the volume of waste solutions. The creation of new extraction processes of the extraction and separation of radioactive and rare metals based on the more selective reagents will allowing make a separation on compact plants with lesser amount of reagents in a shorter period of a contact between reagents and active solutions. Within the framework of the development of fundamental knowledge of the separation processes, the application of macrocyclic ionophores is considered to be among the most promising directions of future technology because of the high selectivity of crown-compounds with respect to recovered metal ions. The main goal in this direction is to investigate the influence of the structure of macrocyclic endoreceptors on their selectivity in processes of metal extraction, to synthesize the reagents of new generation, to study physico-chemical properties of crown-compounds and to develop on their basis the highly efficient processes of the adsorption - extraction recovery and separation of radioactive and rare metals during processing the highly active waste products in atomic industry.

The presentation on the Conference consists in three general parts: (1) introduction; the main results of application of a crown-ether for separations process; (2) the data obtained in last 5 yrs during realization our work at IPCE RAS; and (3) the main ideas focused on the future.

(1) Solvent extraction of radionuclides by endoreceptors of macrocyclic crown-ethers type is planned to be used for treatment of irradiated nuclear fuel (INF) and high radioactive wastes (HRW). However, only a few of these structures are proposed for practical using because of high price of endoreceptors, dissatisfactory hydrophobous-lipophilous properties, and necessity in additional reactants. Thus, the alternative direction to create extraction systems, providing the necessary level of effectiveness and selectivity of extraction is the applying of acceptable dibenzo -18-crown-6 (DB18C6), dibenzo-21-crown-7 (DB21C7), dicyclohexyl-18-crown-6 (DCH18C6, mixture of isomers and "A"-isomer), dicyclohexyl-21-crown-7 (DCH21C7), dibenzo-24-crown-8 (DB24C8), benzo-15-crown-5 (B15C5). Methods of synthesis of their alkyl derivatives with $\text{CH}_3 - \text{C}_8\text{H}_{17}$ radicals were elaborated to improve their hydrophobous-

lipophilous properties. The carried out investigations allowed relate the compounds with ter-butyl radicals to extractants with optimal hydrophobous-lipophilous properties. Polyfluorized CTn₃² was chosen as organic solvent by summarized useful characteristics qualities. It was shown that solutions of alkyl derivatives of DCH18C6 in CTn₃² are more effective and selective to extract Sr. Then Sr can be stripped completely from organic phase by water. The increase in distribution coefficient of Cs (D_{Cs}) in comparison with D_{Na} was noticed for extraction of Cs from 1–3 M HNO₃ solutions in the case of using of alkyl derivatives of DCH18C6, DB18C6 and DB21C7 in CTn₃². Cs can be also stripped completely by water. Applying of the mixtures of alkyl derivatives of DCH18C6, DB18C6 and DB21C7 in CTn₃² allows extract Sr and Cs from nitric acid solutions of complicated compositions with the consequent stripping of the elements by water. These data can be used as the base to create technology of treatment of HRW to extract Cs and Sr nuclides for their burying. It is known that mechanism of solvent extraction of salts of metals by crown ethers depends strongly on the form in which the extracting metal presents in mineral acid solution. Metals, which are able to displace hydroxonium ions from macrocycle (Pb²⁺, Hg²⁺, Sr²⁺, K⁺, Tl⁺, Cs⁺) form the compounds of including , where cations are located in the cavity of macrocycle ring as the “guests”.

(2) The conceptual plan of investigations for 2004–2007 was prepared in order to solve the just described problems: (a) Elaboration of the principium of design and synthesis of macrocyclic endoreceptors; (b) Studying of extraction of macrocyclic crown-compounds and calixarenes of transuranium and Rare Earth elements and determination of regularities of managing of extraction capabilities of reactants; (c) Modeling of space an electron structure of new macrocyclic extractants and their complexes with Ln and An; (d) New techniques in the using of extraction and adsorbtion; the goal of the present paragraph is to apply new technological methods, allowing to carry out isolation and separation of actinides and lanthanides effectively in order to solve the stated problems.

(3) The main goal of the future work is development of perspective method of Carrier – Mediated Transport (CMT). The CMT method consists in transportation of a metal salts through a conducted liquid membrane with a macrocycle carriers inside. This method consists of four main stages: (a) complex formation of metal salt with an organic compound in aqueous media; (b) diffusion of a complex through a membrane; (c) dissociation of this complex in the second interface; and (d) a back diffusion of a free carrier. In presentation will be submit the first results on application CMT methods for separation of inorganic cations and anions using a different

crown-ethers and criptands, and the main directions on realization of this method in the field of radiochemistry.

PHYSICAL ADSORPTION IN ULTRANANOPOROUS ADSORBENTS

Fomkin A.A.

Russian Academy of Science

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry

119991 Moscow, Lenin prospect, 31

fomkinaa@mail.ru

In wide intervals of pressure (0.1 Pa–20 MPa) and temperatures (77, 120–600 K), adsorption Xe, K_g, Ar, N₂, O₂, H₂, CH₄, CO₂, He, freons on microporous carbon adsorbents PAU-10, ACC and zeolites of type X and A. Adsorption of gases, vapors and liquids in ultrananoporous (microporous) adsorbents smoothly grows with growth of pressure and sharply does not change at phase transitions in adsorbent. Isotherms of adsorptions in coordinates $\ln P = f(1/T)_a$ remain linear in wide intervals of pressure and temperatures and do not change the inclination at transition through critical temperature of a gas phase. Differential molar isosteric heat of adsorption at high pressures depends on temperature owing to non-ideality a gas phase and non-inert adsorbent. Differential molar isosteric thermal capacities adsorbents systems at high sizes of adsorption have the maxima testifying to presence of processes of reorganization of structure in adsorbent.

ОПЫТ РЕАЛИЗАЦИИ ИННОВАЦИОННОГО ПРОЕКТА ПО ПРОИЗВОДСТВУ И ПРИМЕНЕНИЮ ГИДРОФОБНЫХ СОРБЕНТОВ, РАЗРАБОТАННЫХ В ИНСТИТУТЕ ХИМИИ ДВО РАН

Юдаков А.А.

Институт химии дальневосточного отделения РАН, Россия,

г. Владивосток, пр.100-летия Владивостоку, 159

Technology design and organization of the industrial production of hydrophobic silica-alumina sorbents for cleaning of organic compounds from waste waters.

Feature of application of new artificial waterproofing sorbent is that collected on a surface of granules mineral oil is placed in open interstices and process of purification proceeds before full filling its volume, that essentially increases time of trouble-free work of the filter. The fulfilled sorbent is successfully recycled in the same device where it is produced or used in industrial or road construction

The index of critical technologies: 3.6.2 - chemical and physico-chemical technologies, means and systems of nature and human protection. The index of priority lines: 3.6.5 – industrial ecology.

Институт химии ДВО РАН имеет немало разработок, в первую очередь в области сорбции и экстракции, которые могут быть использованы в реальном промышленном производстве. Однако инновационный процесс, понимаемый как коммерциализация научных разработок, столкнулся с рядом проблем.

Основные из них:

- неразвитость инновационных структур и механизмов, которые начинают складываться, но находятся еще в зачаточном состоянии. Сам Институт в силу законных ограничений и отсутствия дополнительной финансовой поддержки часто не в состоянии осуществлять инновационную деятельность в полную силу;
- характер законодательства и налогообложения предопределяет отсутствие налоговых льгот, что существенно осложняет инновационный процесс;
- недостаток кадров, занимающихся только инновациями и специализирующихся в данной области, – как правило, это сами разработчики;
- отсутствие надежной законодательной основы и опыта позитивной практики в защите интеллектуальной собственности, что негативно сказывается на перспективах реализации разработок: продаже лицензий, патентов, организации совместного производства;
- низкий спрос на инновации со стороны бизнеса. Имеющийся у предприятий интерес, как правило, имеет целью ближайшую выгоду или разовое решение острой производственной проблемы.

Однако решающим представляется финансовый аспект коммерциализации инноваций, неразвитость финансовых институтов поддержки инноваций. Инновационная деятельность на первом этапе является затратной, ее следует финансировать из бюджета, т. к. поиск венчурного капитала в существующих условиях практически безрезультатен. В такой ситуации даже внутри одной организации (в данном случае в Институте химии) между сотрудниками или

подразделениями, имеющими разработки с инновационным потенциалом, являющимся поставщиком новых перспективных технологий и «ноу-хау» и готовыми работать над их развитием, и теми, кто не занимался и не собирается при любом стимулировании заниматься подобными работами, возникает конкуренция за ограниченный ресурс федерального финансирования.

Со всеми вышеуказанными проблемами столкнулись сотрудники инженерно-технологического центра ИХ ДВО РАН, когда после завершения цикла расчетных и экспериментальных исследований в области тепломассопереноса и сорбции стало очевидно, что полученные новые высокоэффективные гидрофобные сорбенты могут найти широкое применение для очистки сточных и льяльных вод многих предприятий от органических загрязнений, включая нефтепродукты.

Возможным путем преодоления большинства трудностей на пути коммерциализации полученных результатов фундаментальных исследований представлялось участие в программе «Старт», реализуемой Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Авторами был представлен на конкурс проект «Разработка научно-технологических основ получения гидрофобных сорбентов, выполнение тепловых и аэродинамических расчетов опытной установки», соответствующий индексам критических технологий: 3.6.2 – химические и физико-химические технологии, средства и системы защиты природы и человека; 3.6.5 – промышленная экология.

Проект направлен на удовлетворение спроса промышленных предприятий в приобретении гидрофобного сорбента для очистки сточных и льяльных вод от органических загрязнений. В рамках его планировалось довести до промышленной реализации процессы модификации природных и техногенных высокопористых материалов с целью получения и коммерческой реализации сорбентов для очистки нефтесодержащих вод. При выполнении проекта предполагались оптимизация процесса очистки вод, разработка экономически оптимальных технологических схем сорбционной очистки гидрофобными сорбентами, создание и пуск в эксплуатацию опытно-промышленной установки по гидрофобизации высокопористых материалов.

По результатам конкурса проект был поддержан экспертами, было создано с участием основных разработчиков малое научно-производственное предприятие ООО «Техносорб», получившее от Фонда финансирование в размере 750 тыс. руб.

В дальнейшем кроме дополнительных НИОКР и ОКР исполнителям пришлось заниматься новой по характеру работой, связанной с инновационной деятельностью.

Так, например, был разработан бизнес-план, основными элементами которого стали:

- описание предприятия (сфера его деятельности, степень защиты интеллектуальной собственности, форма и степень участия государства);

- описание продукта и технологии, включая характеристику емкости рынка; анализ конкурентных преимуществ инновационного продукта;

- предполагаемые потребители продукта;

- SWOT-анализ ;

- производственный план (доступность ресурсов, требуемые производственные мощности);

- план маркетинга (стратегия маркетинга, ценовая политика, формирование каналов сбыта и системы товародвижения);

- финансовый план (анализ исходных данных, обоснование ставки дисконтирования, интегральные показатели эффективности проекта);

- анализ рисков (применение экспертного анализа на ранних этапах оценки рисков).

В результате реализации первого этапа инновационного проекта, несмотря на трудности, связанные не столько с проведением дополнительных технологических и опытно-конструкторских работ, столько с громоздкой отчетностью, получены следующие результаты:

- 1) численность созданного ООО «Техносорб» составила 8 сотрудников;

- 2) оборот 4,0 млн. руб.;

- 3) разработана проектно-техническая и технологическая документация [3] на получение гидрофобных сорбентов и их регенерацию после использования;

- 4) подготовлены и оформлены на Институт химии ДВО РАН и ООО «Техносорб» охранные документы для патентной защиты новых технических и технологических решений, полученных при реализации данного проекта, получены патенты РФ [1, 2];

- 5) подготовлен пакет научно-технологической, проектно-технической и патентной документации, достаточный для создания и деятельности малых предприятий по производству и применению сорбентов в различных регионах;

б) создана опытная установка по производству гидрофобных алюмосиликатных сорбентов, начаты производство и реализация партий сорбента;

7) разработаны принципы применения и реализации производимых ООО «Техносорб» сорбентов на специальных производствах, в частности в пищевой промышленности для очистки технологической воды от жиров, на морском и речном флоте для очистки льяльных и подтоварных вод;

8) найдены стратегические инвесторы для развития промышленного производства сорбентов.

Итак, «посевное» финансирование одной научной разработки, выполненной в академическом институте в рамках программы «Старт», обеспечило:

- ◆ привлечение ресурсов (финансовых, интеллектуальных, кадровых) для реализации проекта;
- ◆ создание стартовых условий для малого инновационного предприятия ООО «Техносорб».

В целом для региона это означает:

- предложение новой технологии для потребностей бизнеса; развитие рынка услуг, улучшение экономической и социальной среды в регионе;
- подготовка квалифицированных специалистов, имеющих опыт инновационной работы;
- увеличение налоговой базы и бюджетной обеспеченности;
- создание новых рабочих мест; т. е. сокращение структурной безработицы;
- повышение экологической и экономической стабильности.

Представляется, что полученный в ИХ ДВО РАН опыт применения инновационного механизма с помощью «посевого» финансирования в рамках программы «Старт» следует признать положительным, и он может быть рекомендован для других разработок, организаций и регионов.

Литература

1. Пат. РФ № 2005105603. Устройство для получения гидрофобных сорбентов / Юдаков А.А., Ксеник Т.В., Филиппова И.А., Пономарев Ф.И., Янушкевич Н.Г.

2. Пат. РФ № 2288771 от 10.12.2006, МПК В01D 17/05, С02F 1/56. Способ разрушения стабилизированных эмульсий / Авраменко В.А., Братская С.Ю., Сергиенко В.И., Филиппова И.А., Юдаков А.А.

3. Технические условия ТУ 5717-010-02698192-2006. Сорбенты гидрофобизированные алюмосиликатные / Юдаков А.А., Ксеник Т.В.

4. Юдаков А.А. и др. Очистка сточных вод от стойких эмульсий нефтепродуктов с применением хитозана // Экология и промышленность России. М., 2007. С. 22–24.

5. Юдаков А.А., Ксеник Т.В. Технологические схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием гидрофобных сорбентов и природных флокулянтов. Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы 4-й Междунар. конф. г. Харьков, Украина. Харьков, 2007. С. 259–260.

ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СЫРЬЯ

Касиков А.Г.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 26а, Академгородок.
kasikov@chemy.kolasc.net.ru*

The results of studies into the application of tertiary amines in the processes of cobalt refining and purification of nickel process solutions from zinc, copper and iron are presented. On the basis of laboratory and industrial testing it is shown that mixtures of tertiary amines and aliphatic spirits can be recommended for regeneration of reject sulphuric acid solutions, the extraction of osmium and rhenium from flush-water, and for the processing of copper-nickel process ferriferous wastes at Severonikel Combine (Kola MMC).

Экстракция третичными аминами нашла широкое применение на практике, так как эти экстрагенты являются доступными и достаточно дешевыми органическими реагентами, обладающими широкими возможностями при извлечении и очистке различных элементов и минеральных кислот [1]. К достоинствам третичных аминов следует отнести их низкую растворимость в водных растворах, высокую температуру вспышки, а также устойчивость к химическому и радиационному воздействию [1, 2]. Важное значение имеет также то,

что третичные амины являются одним из немногочисленных видов экстрагентов, производимых в России.

Первые исследования по применению третичных аминов для разделения цветных металлов относятся к началу 1960-х годов. В это время были опубликованы первые работы по разделению никеля и кобальта в концентрированных хлоридных растворах с использованием триоктиламина (ТОА) и триалкиламина (ТАА) [3–5]. В отличие от жирных кислот, которые использовались в то время для получения высокочистого кобальта на Норильском горно-металлургическом комбинате, третичные амины обеспечивают существенно более высокие коэффициенты разделения Ni и Co.

В 1966 году в Мончегорске под руководством Э.Ш. Иоффе были проведены первые полупромышленные испытания технологической схемы экстракции кобальта с применением ТАА. В качестве источника кобальта использовали аноды из черного кобальтового сплава, которые выплавляли из кобальтового концентрата [6]. Технология включала два экстракционных передела. На первом переделе из анолита экстрагировали Fe(III) 5–6 % раствором третичных аминов в керосине. Далее к очищенному раствору добавляли высаливатель (CaCl_2) и экстрагировали кобальт 30 % раствором третичных аминов. Реэкстракцию Co проводили водой с получением раствора CoCl_2 , из которого после очистки от органики электролизом осаждали катодный металл. Полученный металл превосходил по качеству огневой кобальт, но еще уступал кобальту марки КО, так как содержал (в масс.%): Fe – 0.03–0.1; Cu – 0.01–0.05; Ni – 0.01; As – 0.001.

В дальнейшем было разработано еще несколько вариантов переработки Co-концентратов, а также экстракционной очистки никелевых растворов комбината «Североникель» от железа и комбината «Южуралникель» от железа и меди [7–9] с помощью солянокислой соли триалкиламина.

Однако, несмотря на развитие промышленной экстракции кобальта за рубежом [10, 11], разработанные в 1960–1980-х годах процессы по разным причинам не были внедрены в отечественном медно-никелевом производстве.

В 1990-х годах в ИХТРЭМС КНЦ РАН экстракционная гидрохлоридная технология кобальтовых концентратов была усовершенствована и в 1999 году внедрена в производство на комбинате «Североникель» [12] для получения основного карбоната кобальта. Особенностью данной технологии является то, что экстракция кобальта ведется без предварительного выделения из

растворов железа, которое находится при экстракции в закисной форме [13]. В качестве экстрагента для извлечения кобальта использовали преимущественно отечественный триалкиламин, содержащий 97 % третичных аминов фракций C_8-C_{10} производства НПО «Алмаз» г. Лермонтов. Для приготовления 30–35 % раствора ТАА применяли высококипящий керосин (Т-6) и фирменный разбавитель Эскайд. Образование третьей фазы предотвращали путем введения в смесь 10 % алифатических спиртов.

Первоначально перед извлечением кобальта медь осаждали цементацией [14], однако в последнее время для ее удаления также используется экстракция, причем той же смесью, что и для извлечения кобальта [15].

Оптимизация технологии и установка в кобальтовом производстве комбината «Североникель» нового экстракционного оборудования способствовали повышению степени разделения кобальта и примесей и получению высокочистых растворов хлорида кобальта и особо чистого металлического кобальта [16].

С применением растворов ТАА на комбинате «Североникель» была решена также проблема очистки отсечных сернокислых электролитов медного производства от цинка. Цинк является одной из наиболее вредных для никелевого производства микропримесей, и поэтому все поступающие в цеха электролиза никеля растворы должны быть предварительно от него очищены. Экстракцию Zn из электролитов, содержащих (в г/л): H_2SO_4 – 138–148; Cu – 32.8–43.0; Ni – 19.1–19.4; Fe – 1.3–1.4; Zn – 3.3–4.1, проводили после их «подсаливания» NaCl до обеспечения в растворе концентрации ионов хлора ~ 30 г/л, что необходимо и достаточно для образования анионных хлоридных комплексов, которые хорошо экстрагируются третичными аминами. В ходе лабораторных и промышленных испытаний процесса экстракции с использованием 10 %-ного раствора ТАА в инертном разбавителе с добавкой 5 % изооктилового спирта при O: B = 1: 5 за 3 ступени экстракции остаточное содержание Zn в рафинатах составило ~ 0.5 мг/л. Реэкстракцию цинка проводили водой на 4 ступенях при O: B = 1: 1, что обеспечивало регенерацию экстрагента.

Подобные смеси были использованы ранее и для очистки от Zn промывной кислоты комбината «Североникель» [17]. При этом кроме Zn было достигнуто частичное извлечение из кислоты Os и Re.

Кроме очистной технологии промывной кислоты, в ИХТРЭМС была испытана комплексная технология ее переработки, основанная на экстракции из раствора самой серной кислоты с использованием в

качестве экстрагента смеси третичных аминов и спиртов. Применение данной смеси обеспечило достаточно высокую степень извлечения кислоты в широком интервале ее концентраций, а также концентрирование Re и Os в органической фазе [18]. В качестве третичных аминов предпочтительно использовать разветвленный три-изооктиламин и вторичные спирты, обладающие более высокой экстракционной способностью по отношению к рению (VII) [19, 20].

Смесь, содержащую 30 % ТАА и 70 % изооктанола, применяли для регенерации серной кислоты из упаренных отсечных электролитов медного производства Кольской ГМК. В ходе промышленных испытаний наработано примерно 100 м³ регенерированной серной кислоты, которую использовали в действующем производстве взамен товарной кислоты при выщелачивании медных огарков [21].

Использование последней бинарной смеси оказывается более эффективным по сравнению с раствором третичных аминов в инертном разбавителе с добавкой модификаторов не только при экстракции кислоты, но и при извлечении железа (III) из его концентрированных хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов. Применение бинарной смеси позволило провести эффективное извлечение железа (III) из растворов от выщелачивания железистых кеков, остатков дожигания карбонильного производства и отвальных шлаков медно-никелевого производства [21].

Таким образом, применение третичных аминов в сочетании с различными разбавителями и при варьировании их исходной концентрации в смесях позволяет решать задачи не только глубокого разделения в хлоридных средах цветных металлов и железа, но и проводить комплексную переработку некондиционных сернокислых растворов, обеспечивая регенерацию большей части серной кислоты.

Литература

1. Шмидт В.С. Экстракция аминами. – М.: Атомиздат, 1970. – 312 с.
2. Межов Э.А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. Справочник. – М.: Энергоиздат, 1999. – 376 с.
3. Ласкорин Б.Н., Тимофеева В.К. Разделение кобальта и никеля твердыми и жидкими ионитами // Сб. докладов Межвуз. конф. «Разделение близких по свойствам редких металлов». – М., 1962. – С. 216–223.

4. Иоффе Э.Ш., Душкина Л.В. Выделение кобальта из растворов гидрометаллургического передела экстракцией третичными аминами // Цв. металлы. – 1965. – № 2. – С. 36–40.
5. Борбат В.Ф. Применение экстракции аминами для извлечения и разделения металлов. – М.: Цветметинформация, 1967. – 75 с.
6. Иоффе Э.Ш., Иванов И.С., Ромазанова И.И. и др. Полупромышленные испытания технологической схемы получения кобальта // Тр. Ин-та «Гипроникель». – Л., 1969. В.42. – С. 5–10.
7. Борбат В.Ф., Лещ И.Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. – М.: Металлургия, 1976. – 359 с.
8. Ромазанова И.И., Навтанович М.Л. Экстракционное разделение металлов в растворах никелевого производства с применением солей третичных алифатических аминов // Сб. тр. Ин-та «Гипроникель» «Гидрометаллургические процессы в технологии никеля и кобальта». 1979. – С. 41–47.
9. Навтанович М.Л., Красников Г.П., Лутова Л.С., Маркович Г.М. Получение кобальта высокой чистоты с применением третичных аминов // Сб. тр. Ин-та «Гипроникель» «Исследования в области металлургии никеля и кобальта». – Л., 1983. – С. 106–113.
10. Bacon G., Mihaylov I. Solvent extraction as an enabling technology in the nickel industry // Proceedings of the international Solvent Extraction Conference ISEC. 2002.
11. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. – М.: Машиностроение, 1995. Т. 2. – 469 с.
12. Касиков А.Г., Демидов К.А., Хомченко О.А. и др. Экстракционная гидрохлоридная технология кобальтового концентрата // Цв. металлы. – 2000. – № 10. – С. 22–25.
13. Пат. №2293129 РФ МПК С 22В 23/00. Способ извлечения кобальта из хлоридных растворов, содержащих никель и примесные металлы / Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Багрова Е.Г. и др. Заявл. 25.08.05; опубл. 10.02.07. Бюл. № 4.
14. Касиков А.Г., Затицкий Б.Э., Демидов К.А. и др. Промышленное освоение гидрохлоридной технологии получения кобальта из его гидратных концентратов // Хим. технология. 2005. № 3. С. 13–17.

15. Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Багрова Е.Г., Субач Г.И. Экстракция меди из хлоридных кобальтовых растворов // Хим. технология. – 2007. – № 12. С. 559–563.
16. Касиков А.Г., Калинин В.Т., Каблов Е.Н. и др. Получение особо чистого кобальта и его использование при выплавке жаропрочных монокристаллических сплавов // Сб. докл. Всерос. науч. конф. «Научные основы и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов». – Апатиты, 2008. Ч. 1. – С. 31–35.
17. Касиков А.Г., Арешина Н.С., Громов П.Б. Извлечение осмия и серебра из промпродуктов и отходов комбината «Североникель» // Цв. металлы. – 2000. – № 10. – С. 19–22.
18. Касиков А.Г., Арешина Н.С., Кудряков М.В., Хомченко О.А. Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом // Хим. технология. – 2004. – № 6. – С. 25–31.
19. Касиков А.Г., Петрова А.М. Влияние концентрации серной кислоты на экстракцию рения (VII) третичными аминами // Цв. металлы. – 2008. – № 1. – С. 69–71.
20. Касиков А.Г., Петрова А.М. Влияние строения октанолов на их экстракционную способность в сернокислых растворах по отношению к Re(VII) // ЖПХ. – 2007. – Т. 80. – В. 4. – С. 689–690.
21. Касиков А.Г., Арешина Н.С., Багрова Е.Г. и др. Переработка отходов медно-никелевого производства с использованием процессов жидкостной экстракции // Сб. докл. Всерос. науч. конф. «Научные основы и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов». – Апатиты, 2008. Ч. 1. – С. 92–95.

НОВОЕ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Николаев А.И., Майоров В.Г., Кириченко Н.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального
сырья КНЦ РАН, 26а ул. Ферсмана, Россия, г. Апатиты,
office@chem.kolasc.net.ru*

A basic package of flowsheets and databases of the modern technological patterns as a scientific basis for selecting the final decision has been developed. The principles of development of the modern extraction technologies of tantalum and niobium taking into account raw material's deterioration and increased requirements to marketable products quality have been considered. Description of the main changes during the key operations of technological process is given.

Метод экстракции давно и широко используется в технологии выделения и очистки близких по свойствам ниобия и тантала. Однако по-прежнему актуальным является введение изменений в существующие экстракционные схемы. Это связано с повышением требований к чистоте товарных продуктов наряду с ухудшением качества минеральных концентратов и как следствие с усложнением состава перерабатываемых растворов и снижением в них концентрации полезных компонентов.

Нами разработан пакет новых вариантов схем получения высокочистых соединений ниобия и тантала при переработке наиболее распространенного нетрадиционного редкометалльного сырья, отличающегося меньшим содержанием полезных компонентов. Растворы, направляемые на экстракцию, характеризуются высоким содержанием примесей. Наиболее важными операциями в предлагаемых схемах являются следующие:

1) экстракция ниобия и тантала из фторидных растворов в отсутствие других минеральных кислот, кроме HF. Экстракция эффективна в присутствии значительных концентраций фторметаллатных кислот сопутствующих элементов – титана, кремния, железа и др.;

2) если исходные растворы металлов для экстракции не фторидные, а серно- или солянокислые, то используется предварительная экстракционная конверсия ниобия и тантала во фторидные комплексы;

3) регулирование концентрации свободной HF достигается за счет реализации противоточного процесса разложения сырья или связывания ее в малорастворимые соединения, например во фториды РЗЭ, являющиеся товарным продуктом;

4) промывка металлсодержащих экстрактов осуществляется водными фторидными растворами, содержащими очищаемый элемент. Это способствует более эффективному вытеснению примесных элементов из органических в водные растворы за счет увеличения концентрации очищаемого металла в системе;

5) для предотвращения образования осадков в экстракционных системах промывку экстрактов проводят кислыми водными растворами, не содержащими катионов аммония, щелочных, щелочноземельных и других элементов;

6) для избирательного синтеза различных по составу комплексных фторметаллатов и оксофторметаллатов ниобия и тантала обработку реэкстрактов или промывку металлсодержащих экстрактов проводят растворами солей аммония, калия и натрия. При этом растворимость ниобия и тантала существенно уменьшается;

7) реэкстракция металлов проводится водой или слабыми растворами HF, что упрощает состав реэкстрактов перед выделением соединений ниобия и тантала из растворов;

8) для выделения товарных соединений ниобия и тантала и регенерации основного реагента технологии – HF – используется пиролиз как высокоэффективный безреагентный метод;

9) для удаления эмульсионного и частично растворенного экстрагента из рафинатов применяют метод флотации, что снижает потери экстрагента и их концентрацию в сбросных водных растворах;

10) предложена система оценки технико-экономической эффективности экстракционного процесса. Важной составляющей любой экстракционной технологии является выбор эффективного экстрагента. Авторами по 8 показателям проведено сопоставление 10 наиболее перспективных для промышленности экстрагентов и сделан вывод, что на сегодня лучшим вариантом отечественного экстрагента ниобия и тантала является октанол. Этот экстрагент позволяет наиболее полно реализовать преимущества новых технологических вариантов.

Описание некоторых изменений технологического процесса приведено ниже. При сравнении коллективной и селективной экстракции по технологическим и экономическим показателям предпочтение отдается последней. В схемах селективной экстракции тантал извлекается легче, чем ниобий, при меньшей концентрации свободной фтороводородной кислоты ($\text{HF}_{\text{своб.}}$ – сверх образования фторидных комплексов металлов – H_2TiOF_4 , HNbF_6 , HTaF_6). Так как избыточная концентрация $\text{HF}_{\text{своб.}}$ не позволяет селективно экстрагировать тантал, то необходима стадия регулирования концентрации $\text{HF}_{\text{своб.}}$ в растворе.

Существует несколько методов снижения концентрации свободной HF: упаривание, разбавление раствора, связывание фторид-иона в труднорастворимые соединения. По нашим данным добавление к фторидным растворам титана с большим содержанием свободной

HF карбонатов кальция и лантана (III) приводит к выпадению осадков CaTiF_6 и LaF_3 . Фториды РЗЭ являются товарным продуктом, поэтому процесс одновременного получения LaF_3 или смеси фторидов LnF_3 и уменьшения при этом концентрации $\text{HF}_{\text{своб.}}$ может иметь практическое значение. Нами проведены исследования состава осадков, выпадающих в процессе регулирования $\text{HF}_{\text{своб.}}$ в ниобо-танталовых технологических растворах связыванием фтора во фториды редкоземельных элементов и показано, что для первой половины ряда лантаноидов образуются простые фториды редкоземельных элементов – LnF_3 , а в случае тяжелых лантаноидов возможно образование также примесей комплексных солей – MeLnF_4 и MeLn_2F_7 .

Для разработки технологий редкометалльного сырья с получением высокочистых соединений тантала и ниобия очистку экстрактов от примесей рекомендуется проводить обработкой фторидными растворами экстрагируемого элемента. Увеличение содержания очищаемого металла в экстракционной системе способствует вытеснению примесей из органической фазы в водную, т. е. повышению качества получаемой продукции. В качестве металлсодержащего промывного раствора удобнее использовать реэкстракт или раствор, полученный растворением пентаоксида очищаемого металла в HF. Перед растворением гидроксиды и оксиды прокаливаются при температуре до 900 °С, т. к. более высокотемпературные формы оксидов металлов отличаются пассивностью и плохо растворяются в концентрированной фтороводородной кислоте. Прокаливание позволяет избавляться от остатков экстрагента, примесей ионов аммония, фтора, сульфата. Растворение прокаленных пентаоксидов проводят в концентрированной фтороводородной кислоте марок «ХЧ» или «ОСЧ». При необходимости полученный раствор упаривается до требуемого содержания редких элементов.

Фторидные растворы наиболее пригодны для получения тантала и ниобия методом экстракции по ряду причин, в том числе из-за высокой растворимости этих элементов во фторидных средах, но в присутствии катионов щелочных, щелочно-земельных металлов или аммония их растворимость существенно уменьшается вследствие образования менее растворимых комплексных солей. Щелочные элементы входят в состав редкоземельных титано-ниобатов – лопарита и перовскита, кроме того, калийные соли (гептафтортанталат и ниобат калия) нашли практическое применение для электролитического получения тантала и в производстве материалов для акустоэлектроники. Ион аммония попадает в растворы

с аммиаком и аммонийными солями, используемыми на стадиях промывки экстрактов, рекстракции или осаждения гидроксидов очищенных металлов. Выпадение осадков на любой из стадий экстракции, не связанных специально с осаждением, приводит к нарушению технологического процесса и уменьшению показателей извлечения ценных компонентов. Так, промывка танталсодержащих экстрактов растворами солей аммония, калия и натрия приводит к избирательному выделению различных по составу фтортанталатов и оксофтортанталатов. В ходе экспериментов были выделены и изучены комплексные фторидные соли, выпадающие при смешивании фторидных растворов ниобия, тантала и титана и растворов солей калия, натрия и аммония. Отличие составов комплексных фторидных солей ниобия, тантала и титана отчасти связано с различием размеров катионов этих элементов. Для предотвращения образования осадков в экстракционных системах при промывке экстрактов рекомендуется использовать кислые водные растворы, не содержащие катионы аммония, калия и натрия.

В целом предлагаемые нами приемы совершенствования процесса экстракции ниобия и тантала существенно упрощают технологию, позволяют резко сократить расход основных реагентов (HF на 80–90 %, H₂SO₄ в 2–3 раза) и повысить качество конечных продуктов. Данные приемы могут использоваться при экстракции и других элементов.

Секция № 1
ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И СИСТЕМЫ В ХИМИИ И
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

ЭКСТРАКЦИЯ ЦИАНИДА ЗОЛОТА СМЕСЬЮ АЛКИЛГУАНИДИНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Голоунин А.В., Ларионова И.А.
Институт химии и химической технологии СО РАН
ул. К. Маркса, 42, г. Красноярск, 660049
т. (3912)27-38-31, факс:(3912)23-86-58
E-mail: chem@icct.ru <http://icct.ru>

The synergic extraction of gold(I) cyanid solutions has been studied using a mixture of alkylguanidines with aromatic amines.

Явление синергизма известно при экстракции металлов как из кислых, так и щелочных сред. Синергизм от совместного действия кислотных экстрагентов с органическими основаниями зачастую обусловлен образованием смешаннолигандных комплексов в органической фазе [1]. При экстракции золота из щелочных растворов анионообменниками, в частности аминами, модифицированными окисями фосфинов (ФОС), синергизм вызван участием последних в сольватации экстрагируемых солей [2].

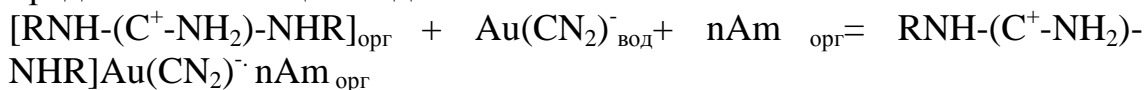
При экстракции золота растворами N,N¹-ди(2-этилгексил)- и N,N¹-ди(додецил)гуанидина (керосин), содержащими 10 % додецилового спирта, наблюдается незначительный сдвиг в щелочную область [3]. В предыдущей работе [4] мы сообщили о синергизме при экстракции золота из щелочных растворов алкилгуанидинами в присутствии некоторых длинноцепных аминов.

Гуанидин и его алкилированные производные относятся к сильноосновным соединениям, рK_a которых достигает 13–14 единиц [5]. В случае корреляции между рK_a и рН 50 % можно было ожидать, что гуанидины будут более эффективны в качестве экстрагентов, чем амины.

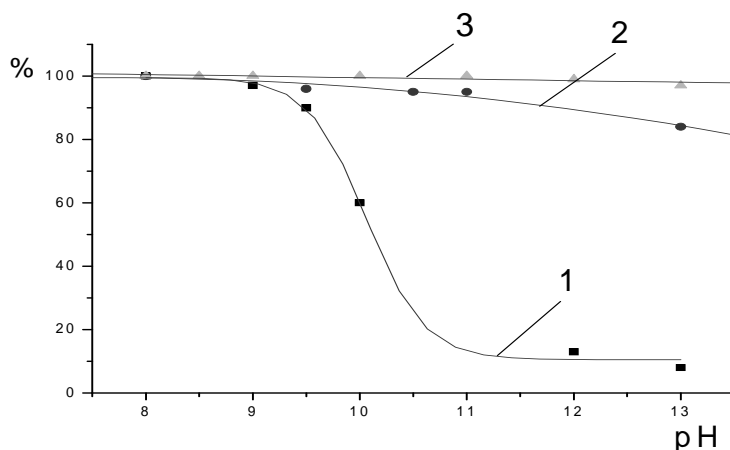
Однако в действительности величина рН₅₀ извлечения комплексного цианида золота алкилгуанидинами находится в пределах 10–10,5 [3]. Из этого следует, что на устойчивость аммониевых и гуанидиниевых ионов влияет природа противоиона, то есть имеются различия во взаимодействии указанных катионов с ионами ОН⁻ и Au(CN)₂⁻. Ранее был обнаружен эффект зависимости кислотности аммониевых солей от природы противоиона [6] при сорбции и десорбции металлов с аминоксодержащих анионитов. Показано, что каждый анион занимает определённое место в анионообменном экстракционном ряду [7].

На рисунке представлена кривая экстракции золота раствором N,N^1 -ди(октил)гуанидина в дихлорэтано. В присутствии ароматических аминов, таких как 2,4-ксилидин, N -гексиланилин, N -октиланилин, N -дециланилин, извлечение золота протекает столь эффективно, что смесь N,N^1 -ди(октил)гуанидина с N -децил-2,4-ксилидином (1:4) практически количественно извлекает золото в диапазоне рН 8–13.

Поскольку основность гуанидинов в растворе дихлорэтана в присутствии аминов меняется незначительно (см. рисунок), то синергетный эффект, очевидно, обусловлен участием аминов в сольватации ионной пары: гуанидиниевый катион–анион цианида золота. Состояние равновесия в органической фазе можно представить в общем виде:



Комплексная соль $[RNH-(C^+-NH_2)-NHR]Au(CN_2)^- \cdot nAm_{орг}$, в которой анион в органической фазе окружен сольватной оболочкой из аминов, окажется более устойчивой к действию щелочи. Как следствие процесс реэкстракции или десорбции металла будет затруднён и потребует более основного элюента. Действительно, имеется немало примеров, когда реэкстракция и десорбция золота с азотсодержащих ионитов концентрированными растворами щелочей недостаточно эффективна [8].



Влияние аминов на извлечение золота растворами 0,01 моль/л N,N^1 -ди(октил)гуанидина в дихлорэтано:

1) 0,01 моль раствор N,N^1 -ди(октил)гуанидина в дихлорэтано, 2) 0,01 моль раствор N,N^1 -ди(октил)гуанидина в анилине, 3) смесь 0,01 моль

раствора N,N¹- ди(октил)гуанидина и 0,04 моль/л N-децил-2,4-ксилидина в дихлорэтаноле

Аналогичные сольваты постулируются при объяснении синергизма в процессе экстракции золота аминами в присутствии окисей фосфинов [2] и при экстракции карбоксилат- и трихлорацетат анионов [9,10] производными трифторацетофенона.

В заключение можно констатировать: обнаружен положительный синергетный эффект от добавки ароматических аминов к алкилгуанидинам, что позволяет проводить количественное извлечение золота из концентрированных растворов щелочей.

Список литературы

1. Голоунин А.В., Пашков Г.Л. Экстракционная способность смесей карбоновых кислот и органических оснований. // Сиб. хим. журн. 1991. Вып.4. С. 65–68.
2. Alguacil F.J., Caravaca C., Mochon J., Sastre A. Solvent extraction of Au(CN)₂ with mixtures of amine Primene JMT and the phosphine oxide Cyanex 923 // Hydrometallurgy. 1997. V. 44, N 3. P. 359–369.
3. Патент № 1831508 СССР МКИ С 22 В 3/26. Способ извлечения благородных металлов из щелочных цианидных растворов.
4. Голоунин А.В., Ларионова И.А. Производные гуанидина – экстрагенты золота. // ЖПХ 2005. Т. 78, вып. 10. С. 1742–1744.
5. Таблицы констант скоростей и равновесий гетеролитических органических реакций / под ред. В.А. Пальм. М., 1976. Т. 2(1). С. 326.
6. Кононов Ю.С. Исследование механизма сорбции цианистых комплексов золота ионами // Гидрометаллургия золота / под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Наука, 1980. С. 110–113.
7. Рахманько Е.М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: автореф. дис. докт. наук. Минск, 1994. С. 41.
8. Hainey P., Sherrington D.C. Oligoamine-functionalised poly(glicidyl methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) resins as moderate base extragents for gold from cyanide solutions.// Reactive & Functional Polymers. 2000. N 43. P. 195–210.
9. Гулевич А.П., Рахманько Е.М., Подтероб А.П. // Журн. физ. химии растворов. 1996. Т. 70, №. 12. С. 2192–2193.
10. Рахманько Е.М., Гулевич А.П., Кийко Т.Н., Ковалевич В.А. Использование сольватирующих добавок в анионообменных экстракционных системах // ЖПХ. 2006. Т. 79, вып. 1. С. 71–76.

НОВАЯ ЭКСТРАКЦИОННАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИОБИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Касикова Н.И., Касиков А.Г., Короткова Г.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья, Кольский научный центр РАН (184209 г. Апатиты, ул. Ферсмана, 26 а, Академгородок. kasikova@chemy.kolasc.net.ru).

The possibility of selective extracting niobium from complex in composition hydrochloric acid solutions, without introducing the fluorine ion at the extraction stage, has been investigated. Compositions of organic mixtures based on neutral, acid-containing and anion-exchanging extraction agents in inert and aromatic dilutants to achieve high levels of niobium extraction and concentration in the organic phase are proposed. Conditions for quantitative re-extraction of niobium with peroxide aqueous solutions are determined.

Для получения чистых соединений ниобия из титано-ниоботанталового сырья и различных ниобийсодержащих промышленных отходов обычно применяют экстракционные методы, которые можно условно разделить на традиционно применяемую экстракцию ниобия и тантала из фторидных растворов и перспективные процессы экстракции редких элементов из растворов, не содержащих фторид-ион. Последнее связано с необходимостью получения оксидов ниобия и тантала, в которых фторид-ион является главной лимитируемой примесью. Такие оксиды находят широкое применение для напыления пленок в электронике.

В ИХТРЭМС на протяжении ряда лет проводятся систематические исследования по солянокислотному разложению титано-ниоботанталового сырья Кольского полуострова. Поэтому проблема селективного извлечения ниобия из сложных по составу солянокислых растворов является актуальной.

В реальных технологических растворах, содержащих концентрированную соляную кислоту, ниобий присутствует в форме анионных комплексов, что ограничивает количество экстрагентов, которое можно использовать. В этих условиях обычно применяют либо анионообменные экстрагенты (третичные алифатические амины, ЧАО), либо нейтральные кислородсодержащие растворители.

В последнее время большое внимание уделяется изучению возможности селективного выделения редких элементов с применением различных смесей экстрагентов.

В данной работе представлены результаты исследований по определению возможности селективного извлечения ниобия из растворов, полученных при солянокислотном разложении лопаритового концентрата, содержащих (г/л): 30–70 TiO_2 ; 5–12 Nb_2O_5 ; 0,2–1,0 Ta_2O_5 ; 1,0–1,9 Fe_2O_3 ; 25–70 РЗЭ и 6–12 М HCl , а также данные по исследованию возможности выделения ниобия из солянокислых растворов ($\text{HCl} \sim 11 \text{ M}$), образующихся при растворении технического гидроксида ниобия – промежуточного продукта, полученного по одной из ранее действующих экстракционных технологий и содержащего в пересчете на оксиды (%): 77,5–82 Nb_2O_5 ; 0,23–0,3 Al_2O_3 ; 2,2–2,5 SiO_2 ; 0,9–1,1 CaO ; TiO_2 – 0,8–1,04; 0,4–0,5 MnO ; 3,5–5,5 Fe_2O_3 ; 0,5–0,7 SnO_2 ; 0,1–0,2 Ta_2O_5 ; 3,0–3,5 WO_3 .

Для извлечения ниобия из указанных выше растворов опробован ряд нейтральных кислородсодержащих экстрагентов: алифатические спирты – октанол, изооктанол, деканол; кетоны: циклогексанон (ЦГН), метилизобутилкетон (МИБК), октанон ацетофенон; нейтральные фосфорорганические экстрагенты: трибутилфосфат (ТБФ), анионообменные экстрагенты – третичные амины: триалкиламин (ТАА), триизооктиламин (ТиОА) в инертных разбавителях и с добавками различных модификаторов.

Установлено, что из числа выбранных экстрагентов для селективной экстракции ниобия из сложных по составу концентрированных растворов ($\text{HCl} \geq 9$ моль/л) может представлять интерес только ароматический кетон – ацетофенон.

Однако ацетофенон в отсутствие разбавителя имеет довольно высокую плотность ($d = 1,028 \text{ г/см}^3$), близкую к плотности рабочих растворов. Это приводит к возникновению трудностей, связанных с расслаиванием фаз, поэтому для селективной экстракции ниобия была опробована смесь ацетофенона с керосином. При экстракции ниобия из солянокислого раствора от переработки лопаритового концентрата, содержащего $\text{HCl} - 9 \text{ M}$ указанной смесью степень извлечения ниобия составила 84,9 % при незначительной соэкстракции титана и тантала (4,3 и 1,4 % соответственно). Однако при этом наблюдалось расслаивание экстракта.

Замена инертного разбавителя на нейтральный кислородсодержащий экстрагент – октанол позволяет решить проблему образования третьей фазы в экстракционной системе, но отрицательно сказывается на селективности извлечения ниобия,

поскольку в этих условиях ($\text{HCl} \geq 9 \text{ M}$) октанол коллективно извлекает ниобий, тантал и титан с высокими коэффициентами распределения.

Для предотвращения образования двух органических фаз в систему ацетофенон–керосин добавлен второй экстрагент – третичный амин – триизооктиламин (ТиОА). При изменении концентрации HCl от 9 до 10 М в растворах от вскрытия лопаритового концентрата степень извлечения ниобия органической смесью ацетофенон–ТиОА–керосин возрастает от 90 до 98,9 % при незначительной соэкстракции титана и тантала. При дальнейшем повышении концентрации соляной кислоты до 11 моль/л извлечение ниобия остается высоким (97,3 %), но значительно увеличивается соэкстракция титана (23,4 %) и тантала (18,7 %).

При использовании смеси ацетофенон–ТиОА–керосин для выделения ниобия из солянокислых растворов, полученных при растворении технического гидроксида в концентрированной кислоте, наблюдалось расслаивание органической фазы в процессе экстракции.

Замена инертного разбавителя – керосина на ароматический толуол позволяет не только предотвратить расслаивание органической фазы, но и приводит, по всей видимости, к возникновению синергетного эффекта. При использовании органической смеси ацетофенон–ТиОА–толуол при отношении $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$ получены более высокие коэффициенты распределения ниобия ($D = 2716,5$) по сравнению с использованием смесей: ацетофенон–толуол ($D = 2,24$) и ТиОА–толуол ($D = 68,4$) в аналогичных условиях.

Установлено, что применение указанной смеси экстрагентов позволяет эффективно извлекать и концентрировать ниобий в органической фазе. При экстракции из раствора, содержащего 11,1 г/л Nb_2O_5 , при $\text{O} : \text{B} = 1 : 20$ коэффициент распределения ниобия составил $D = 10,1$, а содержание ниобия в органической фазе увеличилось до 83 г/л.

Исследован процесс реэкстракции ниобия с использованием различных реэкстрагентов. Определены условия селективной реэкстракции ниобия из экстрактов, содержащих ацетофенон–ТиОА–толуол с использованием водных перекисных растворов. Найдены условия практически количественного перехода ниобия из органических фаз в перекисные реэкстракты за одну ступень. Гидролиз при этом не наблюдался.

В процессе осаждения ниобия из перекисных реэкстрактов, сушки и прокалки получены образцы Nb_2O_5 , содержащие 99,3–99,6 % основного вещества.

Изменение состава тройной органической смеси в процессе экстракции контролировали с использованием хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010 фирмы «SHIMADSU». Идентификацию компонентов смеси проводили путем сравнения полученного масс-спектра с масс-спектром, содержащимся в компьютерной библиотеке NIST 27, NIST 147. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии каких-либо изменений в составе органической смеси при использовании ее в трех циклах экстракции–реэкстракции.

ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛОКИСЛОТ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

Касиков А.Г., Петрова А.М.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 26а, Академгородок.
kasikov@chemy.kolasc.net.ru*

Solvent extraction of Re(VII), Au(III), Fe(III) and Pt(IV) from hydrochloric media and Re(VII) and Mo(VI) from sulfuric media by aliphatic long-chain alcohols C₇–C₁₀ was investigated. As established, the extraction ability of aliphatic alcohols depends on acidity of the initial media, alcohol structure and extracted element species. Also it was detected that the secondary aliphatic alcohols extract singly charged anions with higher distribution coefficients than the primary ones. The primary alcohols were more effective for extraction of double-charged anions.

Высокомолекулярные алифатические спирты относятся к классу кислородсодержащих экстрагентов, способных извлекать некоторые элементы из кислых растворов по гидратно-сольватному механизму. Несмотря на то что экстракционные свойства подобных реагентов в ряде случаев уступают традиционным промышленным экстракционным системам, включающим N- и P-содержащие экстрагенты, алифатические спирты имеют некоторые преимущества, такие как более низкая по сравнению с другими реагентами стоимость, высокая селективность при экстракции из растворов сложного солевого состава, территориальная доступность (многие изомеры высших спиртов производятся в России), что также иногда немаловажно. При этом высокомолекулярные алифатические спирты

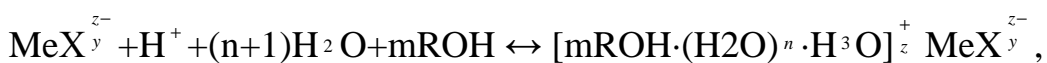
C₇–C₁₀ по своим физико-химическим свойствам отвечают основным требованиям к промышленным экстрагентам (высокая температура вспышки, малая растворимость в водной фазе, высокая скорость расслаивания фаз), поэтому процессы извлечения элементов с применением таких спиртов являются перспективными с точки зрения внедрения в технологию.

На настоящий момент экстрагенты класса алифатических спиртов предложено использовать для извлечения и разделения некоторых редких элементов (Nb, Ta, Re) [1, 2], платиновых и благородных металлов (Au, Pt, Pd) [3] и некоторых других элементов (Fe, V, As и др.) [4] из различных кислых растворов как в аналитических, так и в технологических целях. Известно, что изомеры спиртов могут значительно различаться по экстракционным свойствам [1, 2], однако данному факту в большинстве работ не уделено должного внимания.

В настоящей работе сделана попытка связать экстракционные свойства высокомолекулярных алифатических спиртов C₇–C₁₀ с их строением и природой экстрагируемого элемента.

В работе рассмотрена экстракция рения(VII), железа(III), золота(III) и платины(VI) из солянокислых растворов, а также рения(VII) и Мо(VI) из сернокислых растворов алифатическими спиртами различного строения ряда C₇–C₁₀.

Из полученных данных следует, что наибольшее влияние на экстракцию всех рассмотренных элементов оказывает кислотность водной фазы. С ростом содержания неорганической кислоты в водной фазе до определенной концентрации экстракция всех элементов возрастает, так как экстракция комплексных анионов металлокислот проходит по гидратно-сольватному механизму [1–3, 6]:



где MeX^{z-} – анион комплексной металлокислоты,

и увеличение концентрации H^+ ведет к сдвигу равновесия в правую сторону.

Однако формы кривых $D_{\text{Me}}-C(\text{HX})$ зависят от природы экстрагируемого элемента и определяются его ионным состоянием в растворе. Так, для рения(VII) кривые $D_{\text{Re}}-C(\text{HX})$ проходят через максимум в области 4–6 моль/л HCl или H₂SO₄, и снижение экстракции в сильноокислой области, вероятно, связано с образованием плохо экстрагируемых комплексов типа $\text{H}[\text{ReO}_2(\text{SO}_4)_2]$ [5]. В то же

время кривые зависимости $D_{\text{Fe}}-C(\text{HCl})$ не имеют экстремумов, экстракция железа(III) с ростом концентрации HCl только возрастает, причем при $C(\text{HCl}) > 5,5$ моль/л особенно интенсивно – D_{Fe} увеличиваются на порядок. Такое поведение зависимости связано с переходом всего железа(III) при высокой концентрации HCl в растворе в хорошо экстрагируемую форму FeCl_4^- , в то время как при низких концентрациях кислоты часть железа(III) находится в растворе в виде $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (или $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$) и $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ [6].

Коэффициенты распределения рения(VII), железа(III), золота(III) и платины(VI) при экстракции из солянокислых растворов и рения(VII) и молибдена(VI) из сернокислых растворов некоторыми изомерами алифатических спиртов C_7-C_9

Экстрагент	6 моль/л HCl				6 моль/л H_2SO_4	
	ReO_4^-	FeCl_4^-	AuCl_4^-	PtCl_6^{2-}	ReO_4^-	$\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$
Гептанол-1	3,0	-	-	1,3	16	0,4
Гептанол-2	9,6	-	-	0,5	48	0,2
Октанол-1	2,6	17	280	1,1	10	0,4
Октанол-2	8,2	50	570	0,4	82	0,2
Октанол-3	11,6	-	-	0,2	90	0,1
Нонанол-1	1,8	-	-	1,0	12	0,4
Нонанол-4	7,2	-	-	0,2	40	0,2

Примечание. $O:V = 1:1$, $\tau = 5$ мин, $C_{\text{исх.}}(\text{MeX}_y^{z-}) \sim 10^{-3}$ моль/л.

Помимо кислотности водной фазы на экстракцию элементов заметно влияет строение спирта и особенно – положение гидроксильной группы. Причем экстракционная способность изомеров также зависит от заряда извлекаемого комплексного аниона. Так, однозарядные комплексные анионы лучше экстрагируют вторичные алифатические спирты. Это объясняется большей основностью гидроксильной группы, находящейся у вторичного атома углерода. Однако в случае двухзарядных анионов более эффективны первичные спирты. Вероятно, это связано с наличием стерических затруднений при подходе крупных гидратированных двухзарядных анионов к функциональной группе вторичных спиртов. По-видимому, стерические препятствия также являются одной из причин более

низких коэффициентов распределения при экстракции двухзарядных анионов по сравнению с однозарядными (таблица).

Как видно из таблицы, увеличение длины цепи в пределах C_7 – C_9 мало влияет на значения коэффициентов распределения. Преимущественно при переходе от гептиловых к нониловым спиртам наблюдается некоторое снижение D_{Me} , однако такая последовательность не всегда соблюдается.

Литература

1. Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф., Ильин Е.Г. и др. // Цв. металлургия. 2001. № 10. С. 23–27.
2. Касиков А.Г., Петрова А.М. // ЖПХ. 2007. Т. 80, вып. 4. С. 689–690.
3. Лопатин Г.С., Плаксин И. Н. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1961. № 4. С. 87–90.
4. Николотова З.И., Карташова Н.А. Справочник по экстракции. М.: Атомиздат, 1976. 598 с.
5. Бардин В.А., Петров К.И., Большаков К.А. // ЖНХ. 1966. Т. 21, № 9. С. 2101–2107.
6. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 380 с.

ЭКСТРАКЦИЯ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ ИЗ НИТРАТНЫХ И ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ЭКСТРАКТОВ

Н.И.Стеблевская, М.А.Медков,
Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток

Extraction of europium and terbium with benzene solutions of tributylphosphate, benzoic acid, acetylacetone and dibenzoylmethane from nitrate and chloride solutions in the presence of polyfunctional organic compounds: acrylamide, tris-(hydroxymethyl)aminomethane, phenanthroline, diacetamide-5, tinuvin-622 – was studied. Europium and terbium complexing with the abovementioned ligands is being discussed in relation with the luminescence spectral data of the extracts. Possibility of obtaining of Eu_2O_3 (Tb_4O_7) and $EuPO_4$ ($TbPO_4$) films on the quartz carrier by pyrolysis of their saturated extracts was shown. The compositions of the

hydrolysis products ($\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$; EuFeO_3 ; $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, TbMnO_3) were determined and some of their magnetic properties were studied.

Исследования в области как синтеза, так и экстракции новых комплексных соединений РЗЭ с S-, N- или O-содержащими лигандами способствуют решению и фундаментальных, и прикладных задач. Интерес к таким соединениям обусловлен их специфическими спектроскопическими свойствами и не ослабевает ввиду дальнейшего расширения возможностей применения таких комплексов: в аналитической практике при определении микроколичеств элементов этого ряда, в медицине в качестве люминесцентных меток для ранней диагностики некоторых патологий, в технике при получении новых оптических, в том числе светотрансформирующих, материалов [1–3]. Кроме того, РЗЭ используются в качестве элементов-модификаторов при получении лазерных, магнитных, сегнетоэлектрических и других материалов с заданными свойствами. Перспективными предшественниками для получения такого рода материалов являются молекулярные смешаннолигандные комплексные соединения РЗЭ [4, 5]. Известно также, что оксиды и фосфаты европия входят в состав многих композиционных материалов различного функционального назначения [6, 7].

В связи с успешным использованием экстракционно-пиролитического метода [5] для получения разного рода функциональных материалов актуальным становится исследование распределения РЗЭ между различными водными и органическими фазами и поиск перспективных экстракционных систем для последующего формирования композитов и тонких пленок, содержащих оксиды РЗЭ. Кроме того, макромолекулярные комплексы Eu(III) и Tb(III) с некоторыми органическими лигандами обладают интересными люминесцентными и фотохимическими свойствами, способствующими их практическому использованию [1].

Настоящее сообщение посвящено исследованию распределения европия и тербия между различными экстрагентами и водными растворами, содержащими полифункциональные органические соединения и определению состава продуктов пиролиза экстрактов. Ранее нами была уже исследована экстракция европия смесью четвертичных аммониевых оснований и некоторых из используемых в данной работе экстрагентов [8, 9]

В качестве водной фазы использовали нитратные или хлоридные растворы европия или тербия, содержащие переменные количества акриламида (AA_m), фенантролина (ФЕН), трис-

(гидроксиметил)-аминометана (ТГМАМ). Экстракцию проводили бензолом или бензольными растворами бензойной кислоты (БК), трибутилфосфата (ТБФ), ацетилацетона (АА), дибензоилметана (ДБМ), тинувина-622 (олигомер на основе 1-(2-оксиэтилен)-2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидина и диметилсукцината), диацетама-5 (2,2,6,6-тетраметилпиперидиламид-2,2,6,6-тетраметилпиперидиламинопропионовой кислоты).

На основании данных о распределении европия и тербия в указанных экстракционных системах в сочетании с данными ИК и люминесцентной спектроскопии экстрактов сделан вывод о составе образующихся в органической фазе смешанных комплексных соединений европия и тербия с указанными полифункциональными органическими соединениями. Введение АА_м, ФЕН, ТГМАМ в нитратные и хлоридные водные растворы приводит к значительному усилению экстракции европия как бензолом, так и растворами БК, ТБФ, АА и ДБМ в бензоле. Установлены зависимости коэффициентов распределения европия и тербия от концентрации полифункциональных лигандов в водной фазе, а также от концентрации экстрагентов в органической фазе. Коэффициенты распределения европия для некоторых исследуемых систем приведены в таблице.

Определено, что коэффициенты распределения европия и тербия значительно повышаются в указанных системах с ростом концентрации ТБФ, что позволяет достигать высоких концентраций европия в органической фазе для последующего пиролиза экстрактов. Однако из экстрактов на основе ТБФ в качестве продукта пиролиза можно получить только фосфаты, но не оксиды европия и тербия. В связи с этим были выявлены насыщенные экстракционные системы с БК, АА и ДБМ. Причем как с увеличением концентрации АА_м в водной фазе, так и с увеличением концентрации БК в органической фазе коэффициенты распределения E_u уменьшаются.

При экстракции европия из нитратных растворов, в том числе и в присутствии фенатролина, были опробованы в качестве реагентов относящиеся к классу пространственно затрудненных аминов диацетам-5 и тинувин-622, используемые как стабилизаторы полимерных светотрансформирующих материалов [1, 2]. Активной добавкой для получения указанных материалов служит $Eu(NO_3)_3 \cdot ФЕН$, поэтому такие экстракционные системы, на наш взгляд, представляют интерес с точки зрения возможности получения композитов, а также как модельные объекты для изучения поведения всех компонентов в полимерной матрице. Европий сравнительно

неплохо экстрагируется бензольным раствором диацетама-5 из нитратных растворов, а также бензолом из нитратных растворов в присутствии фенантролина. При этом тинувин не оказывает влияния на экстракцию европия в аналогичных условиях. При экстракции бензольными растворами АА и ДБМ введение фенантролина в водную фазу приводит к значительному росту коэффициента распределения европия и тербия по сравнению с экстракцией из чисто нитратных растворов.

Коэффициенты распределения европия при экстракции из нитратных растворов в присутствии полифункциональных органических соединений

Экстракционная система, моль/л		D _{Eu}
Водная фаза	Органическая фаза, Растворитель– бензол	
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ААм – 0,14	БК – 0,123	0,45
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ТГМАМ – 0,083	ТБФ – 1,79	179
Eu ³⁺ – 5,28·10 ⁻² ; ААм – 0,14	БК – 0,123	12,34
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ТГМАМ – 0,083	БК – 0,123	240
Eu ³⁺ – 3,3·10 ⁻² ; ААм – 1,14	БК – 0,123	0,13
Eu ³⁺ – 5,28·10 ⁻² ; ААм – 1,14	БК – 0,123	2,18
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ;	ТБФ – 1,79	0,67
Eu ³⁺ – 3,3·10 ⁻² ; ААм – 0,14	ТБФ – 1,79	5,79
Eu ³⁺ – 3,3·10 ⁻² ; ААм – 0,14	БК – 0,123; ТБФ – 1,79	16,93
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ФЕН – 3·10 ⁻³	Бензол	101,45
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ФЕН – 3·10 ⁻³	Диацетам-5 – 0,009	24,25
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ФЕН – 3·10 ⁻³	Тинувин-622 – 1,02·10 ⁻²	1,53
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ФЕН – 3·10 ⁻³	АА – 1,75	27,64
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³	Диацетам-5 – 0,009	49,32

Поскольку из всех исследуемых экстракционных систем только системы, полученные при экстракции европия и тербия из хлоридных и нитратных растворов в присутствии ТГМАМ указанными выше экстрагентами, характеризуются высокими коэффициентами распределения, именно эти насыщенные экстракты были использованы для получения тонких пленок на кварцевой подложке методом пиролиза. При пиролизе насыщенных экстрактов (800 °С) на базе ТБФ нами получены на кварцевой подложке пленки,

которые по данным рентгенофазового анализа идентифицированы как EuPO_4 (TbPO_4), во всех остальных случаях при пиролизе образуются пленки Eu_2O_3 (Tb_4O_7). При пиролизе смешанных экстрактов висмута и европия, а также железа и европия методом рентгенофазового анализа идентифицированы следующие фазы: $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$; EuFeO_3 ; $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. По данным проведенных магнитных исследований установлено, что соединение $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ является парамагнетиком. Последние два соединения относятся к материалам, обладающим магнитными свойствами, поведение полной и остаточной намагниченностей которых является характерным для нанокристаллических ферромагнитных структур и аморфных магнитных материалов. Соединение EuFeO_3 проявляет явно выраженные ферромагнитные свойства с достаточно высоким значением коэрцитивной силы. В заключение следует отметить, что получение пленок таких материалов методом пиролиза экстрактов может иметь преимущества по сравнению с выращиванием эпитаксиальных пленок методом погружения подложки в расплав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Координационная химия. 1998. Т. 24, № 10. С. 779.
2. Карасев В.Е. // Вестник ДВО РАН. 2002. № 3. С. 51.
3. Фомина И.Г., Кискин М.А., Мартынов А.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49, № 9. С. 1463.
4. Ma L., Evans O. R., Foxman V.M., Lin W. // Inorg. chem. 1999. V. 38. P. 5837.
5. Холькин А.И., Адрианова Т.Н., Полякова К.П. // Хим. технология. 2001. № 4. С. 3.
6. Белов К.П. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения – новые магнитные материалы для техники. М.: МГУ, 1996. 232 с.
7. Seo J.S., Whang D., Lee H. et al. // Nature. 2000. V. 404. P. 982.
8. Стеблевская Н.И., Базрова В.А., Медков М.А., Грищенко Д.Н. // Хим. технология. 2004. № 4. С. 32.
9. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Карасев В.Е. // Хим. технология. 2002. № 4. С. 23–28.

ZINC EXTRACTION FROM SULFATE MEDIA WITH CYANEX 301 DISSOLVED IN NONANE

G.L. Pashkov, L.K. Nikiforova, I.Yu. Fleitlikh,

N.A. Grigorieva*, N.I. Pavlenko
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
660049, Krasnoyarsk, K.Marx Pr. 42, natasha@icct.ru*

Thiosubstituted organophosphorous acids have always attracted considerable attention from solvent extraction specialists. Interest in these reagents has grown recently due to the entrance of Cyanex 301 to the market [1]. This extractant, with bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid as the active component, differs from other thioorganophosphorous acids, e.g. from dialkyldithiophosphorous acids, as it has excellent thermal and hydrolytic stability.

Originally Cyanex 301 has been developed for selective extraction of zinc from solutions of processing of a viscose fibre, in the further it has been shown, that this extractant can be used and for other objects, in particular, at zinc extraction from solutions of leaching of laterite ores where it is taken together with nickel and cobalt [2], at obtaining of selective electrodes where the complex of zinc with bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid is used as electrodeactive material [3].

It is necessary to note, that at investigation of zinc extraction of due attention to studying of extraction chemistry this element in our opinion it was not given.

The paper presents data on zinc extraction from sulfate solutions with nonane diluted bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid (HR). An IR-spectroscopy method is used to examine the state of the nonane diluted bis (2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid. Dithiophosphinic acid was shown to exist as a monomer up to a concentration 0,1 M. With a further increase in concentration the acid forms associated species. The value of the concentration of the monomeric form is determined as a function of the total HR concentration in nonane in the range of 0,0–1,0 M.

Based on the comparative analysis of the extraction equilibrium data together with information from IR absorption spectra of the zinc extracts, the configuration of the zinc(II) complex in the organic phase was determined to be a low-spin square planar complex. The complex composition was found to correspond to the formula ZnR_2 .

This work was supported by Grants 2149.2008.3 (G.L. Pashkov) for Leading Research Schools of RF.

REFERENCES

1. CYANEX[®] Extractant, 2007, Technical Brochure, CYTEC INDUSTRIES INC.

2. Mihaylov I., Krause E., Colton D.F., Okita Y., Duterque J.-P., Perraud J.-J. The development of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite ore. CIM Bulletin. 2000. 93. № 1041. 124–130.
3. Gupta V.K., Jain A.K., Singh L.P. and Khurana U. Zn²⁺ sensor based on Zn-bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid complex in PVC matrix // Electrochimica Acta. 1998. 43. № 14–15. 2047–2052.

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ
СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В.И. Жилов, С.В. Демин, В.В. Якшин, А.Ю. Цивадзе
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31, tsiv@phyche.ac.ru*

The purpose of work was studying chemical systems for selective extraction of rare earth elements from complex solutions by means of crown-ethers as extragents. The primary goal thus was search of solvent for replacement of chloroform. For this purpose used 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol.

Extraction of rare earth elements from acid solutions was studied. It is shown, that extraction ability of rare earth elements by *ditert*-butyl-dicyclohexano-18-crown-6 considerably above, than dicyclohexano-18-crown-6 at the same conditions. It is shown, that addition trifluoroacetic and trichloroacetic acids considerably increases factors of distribution. Thus factors of distribution of rare earth elements of a cerium subgroup are above the sames of elements of yttrium subgroup. A ratio of components of formed complexes in all cases (metal:crown-ether) – 1: 1.

Carried out researches show a urgency of the given direction at creation of new processes of extraction and separation of rare earth elements.

В настоящей работе изучены условия селективного выделения редкоземельных элементов с использованием дициклогексано-18-краун-6 (изомер А) (ДЦГ18К6) и *дипрет*-бутил-дициклогексано-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) с использованием 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве растворителя. Для изучения

процессов извлечения редкоземельных элементов (РЭЭ) использовали раствор суммы РЗЭ плюс лантан и иттрий в 0,1 М HNO_3 с содержанием 100 мг/л каждого.

Применение подобного разбавителя позволяет отказаться от хлорпроизводных углеводов, обладающих низкой радиационной устойчивостью. Кроме того, он негорючий, малотоксичный, достаточно хорошо растворяет краун-эфиры и их производные (так ДТБДЦГ18К6 растворим свыше 0,5 моль/л, то есть свыше 250 г/л), $t_{\text{кип.}}^{\circ} = 170^{\circ}\text{C}$:

$\text{HCF}_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CH}_2\text{OH}$.

Методом хромато-масс-спектрометрии нами определены взаимные растворимости компонентов в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол–вода: вода в спирте – 0,5 % масс., спирт в воде – 0,16 % масс. Для этого была использована хромато-масс-спектрометрическая система фирмы “Agilent Technologies” (США), состоящая из газожидкостного хроматографа серии 6890 и квадрупольного масс-спектрометра 5973 N.

Концентрации всех элементов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) на приборе IRIS Advantage фирмы «Thermo Jarrell Ash.».

Как было показано нами на примере извлечения РЗЭ краун-эфирами в системе хлороформ–вода, собственно растворы ДЦГ 18К6 и ДТБДЦГ18К6 в хлороформе практически не экстрагируют РЗЭ из азотнокислых растворов. Добавление хлорной кислоты приводит к аналогичному результату. В случае использования 1,1,7-тригидрододекафторгептанола дополнительно к этому нами было показано практически полное отсутствие экстракции еще и при добавлении триметилуксусной и пикриновой кислот. Положительные результаты были получены нами лишь при добавлении трифторуксусной (ТФУК) и трихлоруксусной (ТХУК) кислот. Показано, что экстрагируемость РЗЭ ДТБДЦГ18К6 значительно выше, чем собственно дициклогексано-18-краун-6 при прочих равных условиях. При этом найдено, что металлы цериевой подгруппы (La, Ce, Pr и Nd) имеют в среднем на два порядка большие коэффициенты распределения, чем металлы иттриевой подгруппы. Интересно при этом отметить, что коэффициенты распределения РЗЭ уменьшаются в обеих подгруппах строго в соответствии с порядковым номером элемента. Из построенных зависимостей $\lg D_M$ от $\lg C_{\text{Cr}}$ для экстракции РЗЭ следует, что стехиометрия экстрагируемых комплексов составляет 1: 1. Результаты изучения экстракции РЗЭ приведены в таблице. Особого внимания заслуживает система с 0,5 М

ДТБДЦГ18К6 и 3 М ТХУК, обладающая наилучшими характеристиками как по извлечению, так и по разделению РЗЭ.

Обобщая полученные результаты, можно сказать, что использование 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве растворителя для краун-эфиров перспективно и позволяет селективно выделять и разделять редкоземельные элементы. Наилучшими характеристиками обладает экстракционная система с 0,5 М ДТБДЦГ18К6 и 3М ТХУК. Проведенные исследования показывают актуальность данного направления при создании новых процессов переработки отработанного ядерного топлива и высокоактивных отходов и требуют дальнейшего развития, а именно изучения собиционных методов извлечения.

Коэффициенты разделения РЗЭ при экстракции (система 1,1,7-тригидрододекафторгептанол–вода) в присутствии ТХУК и ТФУК и 0,1 М HNO₃ при концентрации краун-эфиров 0,5 М

Краун-эфир	Концентрация кислот	Коэффициенты разделения									
		La/Сe	La/Pr	La/Nd	La/Eu	Ce/Pr	Ce/Nd	Ce/Eu	Pr/Nd	Pr/Eu	Nd/Eu
ДТБДЦГ	3 М ТХУК	1,5	3,3	10,5	363	4,4	8,1	251	3,2	140	33,3
	4 М ТФУК	1,6	4,0	35,9	113	2,3	6,1	69,4	8,9	217	3,0
ДЦГ	2 М ТФУК	1,3	2,3	5,2	≥ 500	1,8	3,9	≥ 500	2,2	≥ 500	≥ 500

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.В. Демин, В.И. Жилов, В.В. Якшин, А.Ю. Цивадзе
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31, tsiv@phyche.ac.ru*

The purpose of work was studying systems for selective extraction of strontium and cesium from complex solutions by means of crown-ethers as extragents. The primary goal thus was search of solvent for replacement of chloroform. For this purpose used 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol.

It has been studied the extraction strontium, caesium and other elements from a solution modelling raffinate of PUREX-process by dicyclohexano-18-crown-6 and its *ditert*-butyl derivatives in system 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol - water. It is shown, that strontium at these conditions is extracted with distribution factor 100-200 and thus is separated from sodium (having in these conditions factor of distribution less than 0,5).

The complexes stoichiometry of the studied crown-ethers with nitric acid at it coextraction (1: 1) was found. Carried out researches show a urgency of the given direction at creation of new processes of utilization of the spent nuclear fuel and highly active waste.

Селективное извлечение цезия и стронция из сложных по составу растворов актуально с точки зрения утилизации жидких радиоактивных отходов, образующихся при переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и дезактивации оборудования.

Целью настоящей работы являлось изучение условий селективного выделения стронция и цезия с использованием дициклогексано-18-краун-6 (изомер А) (ДЦГ18К6) и *дипрет*-бутилдициклогексано-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) с использованием 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве растворителя. При этом для изучения процессов извлечения стронция и цезия использовали модельный рафинат PUREX-процесса.

Применение подобного разбавителя позволяет отказаться от хлорпроизводных углеводородов, обладающих низкой радиационной устойчивостью.

Концентрации всех элементов кроме цезия определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) на приборе IRIS Advantage фирмы «Thermo Jarrell Ash». Концентрацию цезия определяли методом фотометрии пламени на приборе AAS-30 фирмы «Carl Zeiss Jena».

Результаты показаны в табл. 1 и 2 на примере извлечения щелочноземельных металлов (прежде всего, стронция), цезия и натрия. Видно, что оба краун-эфира мало отличаются друг от друга по экстракционной способности. При этом оба селективно извлекают стронций, практически не извлекая при этом натрий и кальций.

Таблица 1. Коэффициенты распределения щелочноземельных элементов, цезия и натрия при экстракции из рафината PUREX-процесса с помощью ДЦГ 18К6

Элемент	Концентрация краун-эфира, моль/л					
	0,05	0,075	0,1	0,125	0,25	0,5
Кальций	0,010	0,015	0,020	0,030	0,050	0,100
Барий	1,8	3,1	4,6	6,5	18,6	61,0
Стронций	2,4	3,8	6,0	9,3	27,3	126,8
Натрий	≤0,01	0,015	0,02	0,03	0,07	0,2
Цезий	≤0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,11
Процент извлечения стронция	70,6	79,2	85,7	90,3	96,4	99,2
Коэффициент разделения Sr/Na	-	190	300	310	390	634

С целью изучения распределения азотной кислоты при экстракции металлов из модельного раствора содержание ее в реэкстрактах определяли титрованием 0,01 М раствором NaHCO_3 . Ранее было показано, что азотная кислота экстрагируется дициклогексано-краун-эфирами вместе с ионами металлов.

Определено, что стехиометрия экстрагируемого комплекса азотной кислоты с краун-эфиром для обоих краун-эфиров составляет 1: 1.

Показано, что использование 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве растворителя для краун-эфиров перспективно и позволяет селективно выделять стронций из сложных по составу кислых растворов, таких как рафинат PUREX-процесса. Проведенные исследования актуальны для создания новых процессов переработки отработанного ядерного топлива и высокоактивных отходов.

Таблица 2. Коэффициенты распределения щелочноземельных элементов, цезия и натрия при экстракции из рафината PUREX-процесса с помощью ДТБДЦГ18К6

Элемент	Концентрация краун-эфира, моль/л				
	0,05	0,075	0,1	0,25	0,5
Кальций	0,02	0,025	0,03	0,1	0,3
Барий	1,1	2,2	3,8	15,7	52,4
Стронций	2,2	5,3	10,0	54,1	207,6
Натрий	0,05	0,07	0,09	0,2	0,5
Цезий	0,02	0,02	0,03	0,06	0,14
Процент извлечения стронция	62,5	84,1	90,1	98,2	99,5
Коэффициент разделения Sr/Na	44,0	75,7	111,1	270,5	541,2

Таблица 3. Концентрация HNO_3 в равновесной органической фазе при экстракции различными краун-эфирами

Краун-эфир	Концентрация краун-эфира в органической фазе, моль/л					
	0,05	0,075	0,1	0,125	0,25	0,5
ДЦГ18К6	-	0,072	0,088	0,114	0,2	0,36
ДТБДЦГ18К6	0,044	0,056	0,076	-	0,154	0,252

Примечание. Концентрация азотной кислоты в исходном растворе – 3 моль/л.

ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ СО СВОБОДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕНТРИФУГ

А. Е. Костанян, Вошкин А. А.

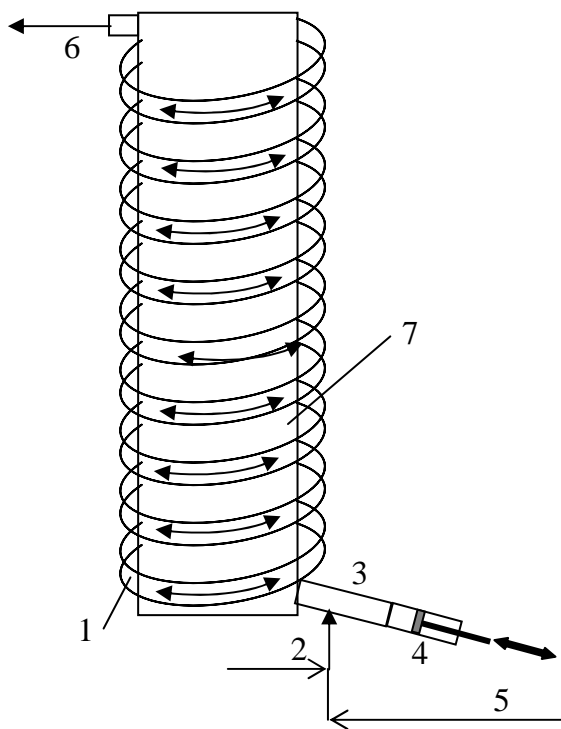
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 31. kost@igic.ras.ru.*

The main disadvantage of all existing counter-current chromatography techniques is the complexity arising from the centrifuge application, which makes the commercial devices too expensive. A new simple counter-current chromatography technique has been developed which operates without centrifuge application. The stationary phase is retained in spiral columns by imparting the reciprocating motion to the contents of the columns. The intensity of the back and forth motion of liquid phases in spiral columns can be varied by varying either the frequency or the amplitude of the pulsations generated by a pulsation device. Experimental studies have demonstrated the perspectives of application of new technique for preparative and technical scale separations.

Особенностью рассматриваемых в настоящей работе методов жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой является отсутствие твердого носителя неподвижной фазы, которая находится в колонке в свободном состоянии [1–4]. Эти экстракционно-хроматографические способы разделения отличаются высокой эффективностью: разделение компонентов жидкой смеси происходит путем их многократного перераспределения между двумя жидкими фазами в спиральной трубке, намотанной на барабан планетарной центрифуги, или в цепочке камер, закрепленных на валу обычной центрифуги. Подлежащую разделению смесь подают отдельными порциями вместе с одной из фаз, которая непрерывно прокачивается через другую (неподвижную) фазу, удерживаемую в устройстве с помощью центробежных сил. На выходе из устройства отбирают фракции компонентов. В зарубежной литературе такие процессы называют противоточной (countercurrent chromatography – ССС) или центробежной хроматографией. Аппараты для противоточной жидкость-жидкостной хроматографии можно разделить на две группы: гидростатические – последовательно соединенные камеры размещены в обычной центрифуге и гидродинамические – контакт фаз происходит в спиральном канале, совершающем планетарное движение. Достоинством второй группы аппаратов является отсутствие подвижных сальников и более высокая эффективность массообмена, обусловленная интенсивным

перемешиванием жидкостей в пульсирующем поле центробежных сил.

Недостатком известных методов жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ), препятствующим их применению в промышленном масштабе, является сложность и дороговизна аппаратного оформления. Нами разработан новый метод ЖХСНФ, свободный от отмеченного недостатка [5]. Как показали наши экспериментальные исследования, удерживание одной из жидких фаз при прокачивании через нее второй фазы в спиральном канале, можно обеспечить, сообщая фазам возвратно-поступательное



движение в канале с помощью пульсатора.

На рис. 1 – 3 схематично изображены некоторые варианты исполнения предлагаемого хроматографического способа разделения компонентов. На рис. 1 и рис. 2 представлены варианты реализации способа, когда процесс разделения компонентов проводится в спиралевидном канале, расположенном на поверхности цилиндра.

На рис. 3 показан вариант разделения компонентов в спиралевидном канале, расположенном на поверхности диска.

Рис. 1.

На рис. 1 изображена схема способа, когда в качестве канала используют трубку.

На рис. 2 и рис. 3 изображены схемы способа, когда в качестве канала используют ряд расположенных по спирали последовательно соединенных камер.

Предлагаемый способ осуществляется следующим образом: Спиралевидный канал 1 заполняется неподвижной фазой (это может быть тяжелая фаза – рис. 1, 2, или легкая фаза – рис. 3) и по линии 2 постоянной скоростью подается подвижная фаза. Одновременно с началом подачи подвижной фазы жидкостям в канале по линии 3 сообщается возвратно-поступательное движение с помощью пульсатора 4. Благодаря такому принудительному возвратно-

поступательному движению жидких фаз в спиралевидных витках канала создается переменное поле центробежных сил, которое удерживает неподвижную фазу в канале и обеспечивает интенсивное перемешивание и контакт фаз.

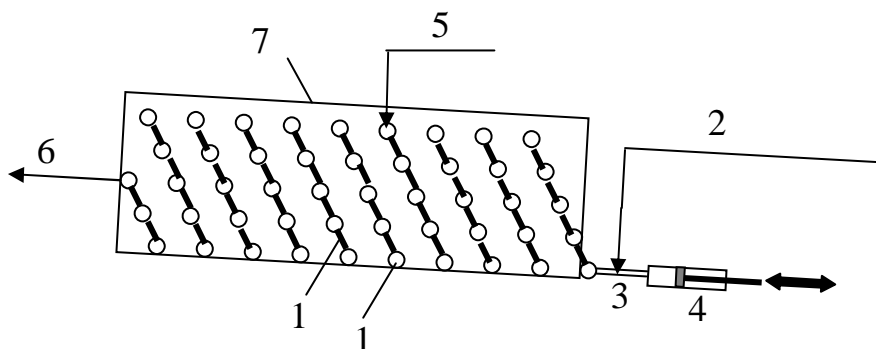


Рис. 2.

После установления стационарных гидродинамических условий, характеризующихся постоянством фактора удерживания неподвижной фазы (доли объема канала, занимаемой неподвижной фазой), по линии 5 отдельными порциями в виде импульсов подается подлежащая разделению смесь компонентов. Обогащенные фракции отдельных компонентов выводятся из устройства с подвижной фазой по линии 6.

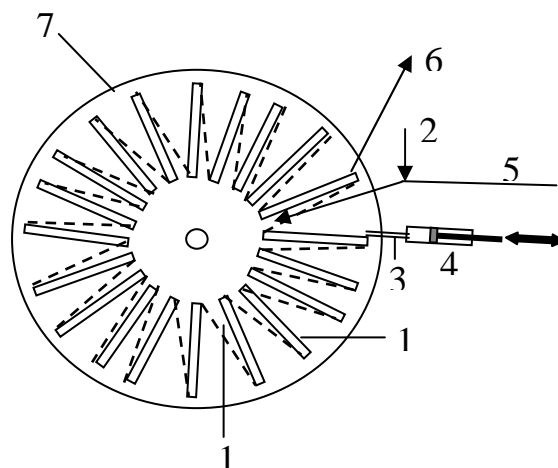


Рис. 3.

В показанном на рис. 1 варианте предлагаемого метода в качестве канала используют трубку 1, намотанную на боковую поверхность цилиндра 7. Отметим, что в качестве спирального канала также могут быть использованы закрытые сверху канавки, прорезанные на поверхности цилиндра или диска.

Работоспособность и эффективность аппаратов для рассматриваемых процессов жидкостной хроматографии определяется величиной фактора удерживания неподвижной фазы. Экспериментальное исследование удерживания неподвижной фазы в спиральной пульсационной хроматографической колонке показало перспективность нового метода хроматографии: в опытах были достигнуты достаточно высокие (до 90 %) величины фактора

удерживания неподвижной фазы. Опыты проводились со спиральной колонкой, изготовленной из стеклянной трубки диаметром 3,4 мм; диаметр спирали – 22мм, объем одного витка – 1 мл. На рис.4 в качестве примера показана зависимость фактора удерживания (ФУ) от амплитуды пульсаций (А) в горизонтальной колонке для системы 10 % водный раствор сульфата аммония – толуол при прокачивании органической фазы с расходом 1,1 мл через водную фазу.

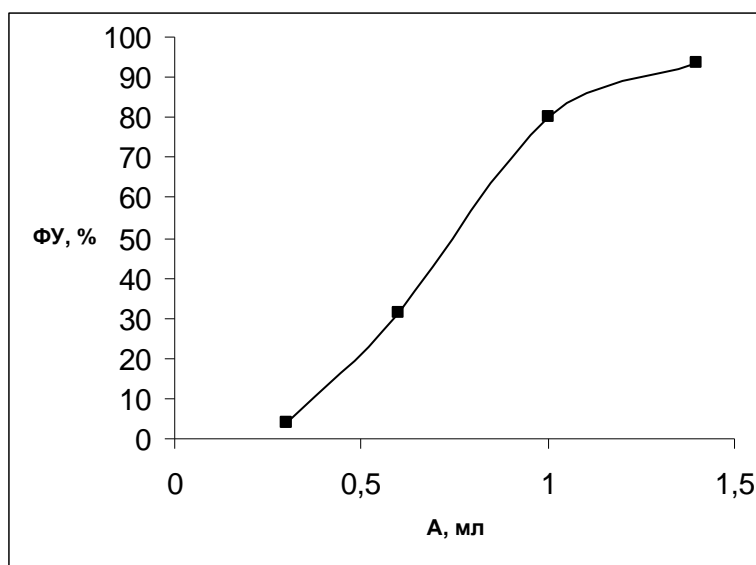


Рис. 4.

Литература

1. Марютина Т. А., Федотов П. С., Спиваков Б. Я. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 12. С. 1263.
2. Костанян А.Е. // Химическая технология. 2004. № 8. С. 39
3. Conway W. D. Countercurrent chromatography: apparatus, theory and applications, VCH Publishers Inc, NY, 1990.
4. Menet J. M., Thiebaut D. (Eds.), Countercurrent Chromatography, Chromatographic Science Series 82, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1999.
5. Костанян А.Е. Патент РФ № 2304453 Оpubл. 20.08.2007. Бюл. №23.

EXTRACTION OF METALS WITH BINARY EXTRACTANTS BASED ON CYANEX 301

Zhidkova T.I.¹, Belova V.V.², Brenno Yu.Yu.¹, Zhidkov L.L.¹, Kholkin A.I.²

¹*Institute of Chemistry and Chemical Technology of SB RAS, 42 Marksa, Krasnoyarsk, 660049, Russia, zht@icct.ru*

²*Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, 31 Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia, belova@igic.ras.ru*

Alkyl derivatives of phosphinic acid such as dialkylphosphinic, dialkylmonothiophosphinic, dialkyldithiophosphinic acids are widely studied as extractants for recovery and separation of metals from acidic solutions [1-12]. We studied distribution of chloride and nitrate of metals from their mixture solutions in systems involving salts of tetraoctylammonium, triocylammonium and diocylammonium with di(2,4,4-trimethylpentyl)-dithiophosphinic acid (Cyanex 301) depending on compositions of the aqueous and organic phases.

Data for the metal extraction from 0.1 M HCl solution in their common presence with solutions of tetraoctylammonium dialkyldithiophosphinate in toluene depending on concentration of the binary extractant are given in Fig.1.

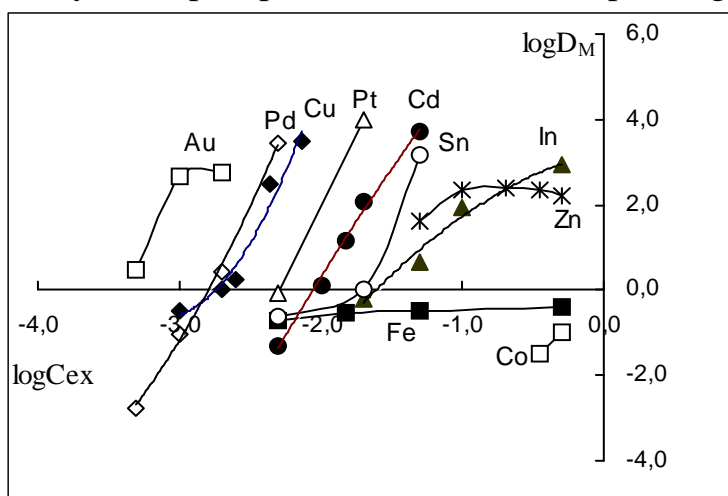
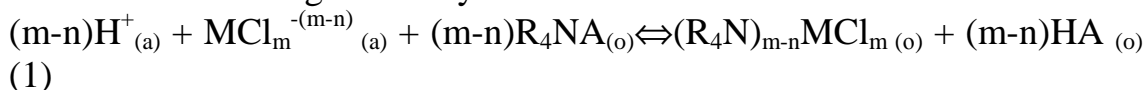


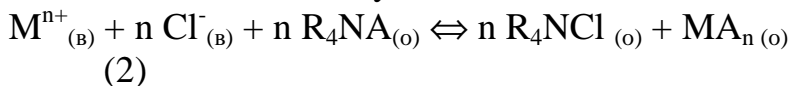
Figure 1. Extraction of metals from 0.1 M HCl in their common presence with solutions of tetraoctylammonium dialkyldithiophosphinate in toluene.

Figure 1. Extraction of metals from 0.1 M HCl in their common presence with solutions of tetraoctylammonium dialkyldithiophosphinate in toluene.

As it follows from data obtained metals distinguish in their extractability that provides separation of these metals. Distribution coefficients of metals decrease in the order: Au (III) > Pd (II) > Cu (II) > Pt (IV) > Cd (II) > Sn (II) > Zn (II), In (III) >> Fe (III), Co (II). Studied metals may be extracted with the binary extractants through different mechanisms forming favorably ionic associates such as:



or salts of metals with Cyanex 301:



In some cases both extraction mechanisms can take place.

Data for the metal extraction from 0.1 M HNO₃ solution in their common presence with solutions of tetraoctylammonium dialkyldithiophosphinate in toluene depending on concentration of the binary extractant are given in Fig. 2. Metal nitrates are known to be unable to form stable nitrate complexes in aqueous solutions, therefore, they are

favorably extracted as dialkyldithiophosphinates in the following order: Bi (III) > In (III) > Cu (II) > Pb (II) > Zn (II) > Co (II) > Fe (III), Ga (III).

The effect of composition of binary extractants on the Pt and Pd extraction was studied in the systems involving triocylammonium and dioctylammonium dialkyldithiophosphinates, which were found to be weaker extractants compared to tetraoctylammonium dialkyldithiophosphinate.

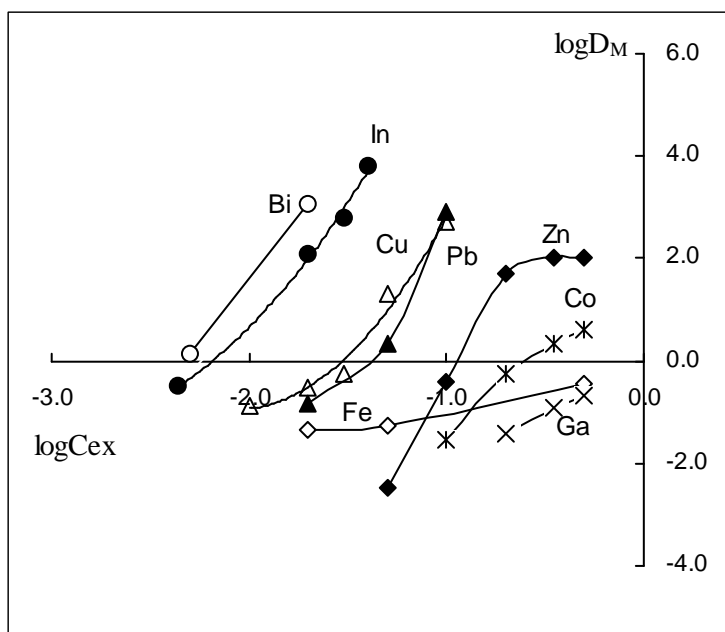


Figure 2. Extraction of metals from 0.1 M HNO₃ in their common presence with solutions of tetraoctylammonium dialkyldithiophosphinate in toluene.

The stripping of metals from the organic phase was studied using consecutively 0.05 M H₂SO₄ and NH₃ solutions. It was shown that Fe, In, Zn and Ga were stripped with a weak solution of sulfuric acid. Copper stripping as in the systems involving binary extractants based on dialkyldithiophosphoric acids occurred with NH₃ solutions. Noble metals were stripped using stronger complex agents such as a thiourea.

Financial support of the Russian Foundation for Basic Research (grant N 07-03-00993) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Rickelton W.A., Flett D.S., West D.W. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1984. V. 2. P. 815.
2. Singh R., Khwaja A.R., Gupta B., Tandon S.N. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1999. V. 17. P. 367-390.
3. Reyes L.H., Medina I.S., Mendoza R.N., Vazquez J.R., Rodriguez M.A., Guibal E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 1422-1433.

4. Koopman C., Witkamp G.J., Rosmalen G.M. V. // Sep. Sci. Technol. 1999. V. 34. P. 2997-3008.
5. Hill C., Madic C., Baron P., Ozawa M., Tanaka Y. // J. Alloys Comp. 1998. V. 271-273. P. 159-162.
6. Chen J., Jiao R.Z., Zhu Y.J. // Radiochim. Acta. 1999. V. 86. P. 151-154.
7. Hoshi H., Tsuyoshi A., Akiba K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 243. P. 621-624.
8. Wei Y., Kumagai M., Takashima Y., Modolo G., Odoj R. // Nucl. Technol. 2000. V. 132. P. 413-423.
9. Mimura H., Hoshi H., Akiba K., Onodera Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V. 247. P. 375-379.
10. Ionova G., Ionov S., Rabbe C., Hill C., Madic C., Guillaumont R., Krupa J.C. // Solv. Extr. Ion Exch. 2001. V. 19. P. 391-414.
11. Zhu Y.J., Chen J., Jiao R. // Solv. Extr. Ion Exch. 1996. V. 14. P. 61.
12. Modolo G., Odoj R. // J. Alloys Comp. 1998. V. 271-273. P. 248.

BINARY EXTRACTANTS FOR RARE EARTH METALS FROM NITRATE SOLUTIONS

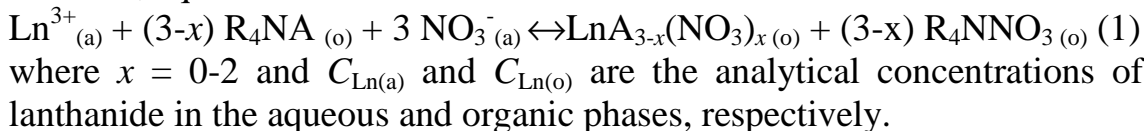
Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I.

Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, 31 Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia, belova@igic.ras.ru

In this paper the results for extraction of rare earth metal (REM) nitrates with binary extractants such as salts of QAB and dialkylphosphinic acids with varying compositions of the aqueous and organic phases are given. The aim is to survey extraction behavior and selectivity, and to make preliminary deductions regarding likely stoichiometries.

The extraction isotherm of individual rare earth metal nitrates from 2 M NaNO₃ (Figure 1) was obtained in the extraction with toluene solutions of trioctylmethylammonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate. As one can see, the extractability of REM nitrates increases in the order La < Nd < Yb, which in general corresponds to their periodic numbers. Under loading conditions a ratio of concentrations of La and Yb in the organic phase to the initial concentration of the binary extractant is close to 1:1 (Figure 1). A complicated character of the extraction isotherms obtained indicates that not one, but two, or several extracted species are formed in the organic phase.

The extracted species involving Ln^{3+} cations can be formed in the extraction of lanthanide nitrates by trioctylmethylammonium dialkylphosphinate similar to the initial system with the organic acid. In this case, equilibrium could be described as follows:



In binary extractant system, metal-containing anions with mixed ligands can be also formed according to the following equation:



The presence of different extracted species and their correlation in the organic phase are determined by their thermodynamic stability. Analysis of equations (1) and (2) shows that an increase in aqueous concentrations of NO_3^- should enhance the D_{Ln} values independently based on the composition of the extracted species. Influence of the binary extractant concentration is similar but depends on stoichiometric coefficients x and y .

A study on the effect of binary extractant concentration on lanthanide extraction by trioctylmethylammonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinate in toluene showed that logarithmic plots of the distribution factors for REM against the concentration of R_4NA are characterized by linear slopes close to 1.

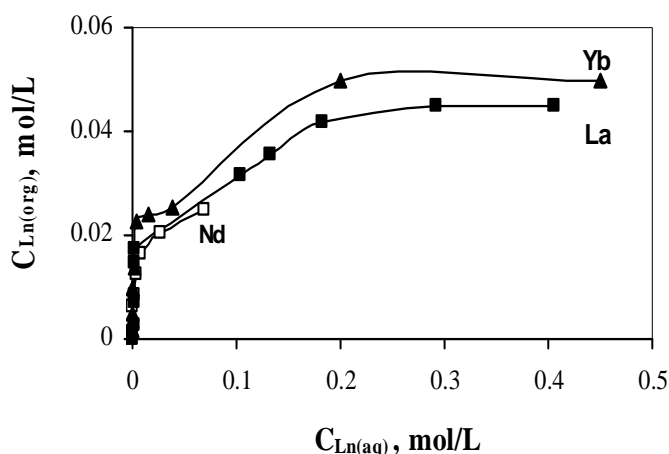


Figure 1. Isotherms for the extraction of individual lanthanide nitrates with 0.05 M solution of trioctylmethylammonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate in toluene ($C_{\text{NaNO}_3} = 2$ mol/L).

The effect of NaNO_3 concentration on the $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ distribution in the binary extractant systems compared to the systems involving trioctylmethylammonium nitrate and dialkylphosphinic acid was investigated. In the range > 0.05 M NaNO_3 La distribution coefficients

changed insignificantly owing to possible extraction of nitrate-ion. The extraction power of binary extractants towards lanthanum nitrate decreases in the row: dialkylphosphinate > dialkylmonothiophosphinate > dialkyldithiophosphinate of trioctylmethylammonium, and the La extraction increases with increasing C_{NaNO_3} in the all extraction systems studied.

Table 1. Separation factors of rare earth metals in trioctylmethylammonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate system ($C_{\text{ex}}=0.005$ mol/L, $C_{\text{Ln init.}}=0.0002$ mol/L)

Element (Ln)	Separation factor							
	Nd/ Ln	Sm/Ln	Eu/Ln	Gd/Ln	Dy/Ln	Ho/Ln	Er/ Ln	Yb/ Ln
La	3.2	6.5	14.7	6.32	11.5	10.4	11.	33
Nd		2.0	4.5	2.0	3.6	3.2	4	10.
Sm			2.3		1.8	1.6	3.5	2
Eu							1.8	5.1
Gd		1.0	2.3		1.8	1.6		2.3
Dy			1.3				1.8	5.2
Ho			1.4		1.1			2.9
							1.1	3.2
								2.9

The separation factors of some rare earth metal pairs were calculated using the experimental data obtained (Table 1). The highest separation factors towards rare earth metals were observed for ytterbium because of its position in the lanthanide series. The stripping of REM from the organic phase in their common presence ($C_{\text{Ln(o)}}=(0.8-1) \cdot 10^{-5}$ mol/L) with 0.05 M H_2SO_4 solution was studied, and it was shown that all metals were stripped into the aqueous phase (70-80 %) in a single step ($V_{\text{org}}:V_{\text{aq}} = 1:1$). Thus, the extraction isotherms of La, Nd, and Yb nitrates in the trioctylmethylammonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate system showed a ratio of $C_{\text{M(org)}}:C_{\text{ex}}$ depends on the composition of the aqueous phase as well as the binary extractant concentration. Greater distribution factors of REM in the extraction from nitrate solutions were found in the binary extractant system in comparison with the initial cation-exchanged and anion-exchanged extractants. Under loading conditions, the capacity of trioctylmethylammonium dialkylphosphinate increases, and a ratio of $C_{\text{M(org)}}:C_{\text{ex}}$ is close to 1:1 for all elements studied. The character of given dependencies of the metal extraction indicated the formation of several extracted species in the organic phases, whose compositions were discussed.

Financial support of the Russian Foundation for Basic Research (grant N 07-03-00993) is gratefully acknowledged.

CONTROLLED-CYCLE OPERATION – A NEW POSSIBILITY TO IMPROVE COLUMN CHROMATOGRAPHY

Artak E. Kostanyan, and Irina M. Prosina

Kurnakov Institute of General & Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp.31, Moscow 119991, Russia fax +495 9554834, e-mail: kost@igic.ras.ru

Controlled-cycle performance of counter-current separation processes such as distillation, liquid-liquid extraction and adsorption have been known for a long time [1-5]. It was theoretically, as well as by laboratory experiments and industrial application, demonstrated that the transition from the conventional continuous mode of operation of counter-current columns to the controlled-cycle operations appreciably increases their efficiency.

We have recently used [6, 7] the concept of cyclic mode to analyse the processes of counter-current and dual counter-current chromatography on the basis of Craig's counter-current distribution. The objective of this work is to introduce the controlled-cycle chromatography as a new [8, 9] promising technique in the field of column chromatography.

The operating cycle as applied to a chromatographic column would consist of two individually timed periods: 1. Flow period: a specified volume of mobile phase is fed into one end of the column at a predetermined rate, displaced through it, and discharged out of the other end of the column. 2. Delay period, permitting a sufficient contacting time to be provided, and, in an ideal case, an equilibrium concentration distribution between stationary and mobile phases to be attained. The mobile phase flow during flow periods can be controlled with regard to absolute rate and duration. The duration of the periods during a cycle would be determined by the desired average mobile phase flow rate.

Mathematical description of controlled-cycle chromatography

We consider linear chromatographic processes and assume that:

- The chromatographic column consists of n identical segments (or cells); the concentration in the mobile phase leaving a segment is in equilibrium with the average concentration in the stationary phase in that segment.

- The chromatographic column is operating with a specified sequence of mobile phase transfers and equilibrations. The mobile phase is discontinuously, i.e. in separate portions, fed to the column. The volume of each portion is equal to the mobile phase volume in a column segment. The portions of the mobile phase move instantaneously from segment to segment.

It is to be emphasized that the theory of controlled-cycle operations of counter-current mass transfer columns was based on similar assumptions [2].

Under the assumptions being considered, the dimensionless concentrations of a compound in the eluted portions of mobile phase can be described as follows:

$$X = \frac{n}{(1-S)\sqrt{2\pi i}} \left(1 + \frac{i}{n-1}\right)^{n-0.5} \left(\frac{n+i-1}{i}\right)^i \lambda^n \gamma^i \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{1}{(1+k')}, \quad \gamma = \frac{k'}{(1+k')}, \quad k' = \frac{K_D S}{1-S}$$

and the elution times of the portions:

$$t_i = (1-S_f)(1+i/n) \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

where K_D is the distribution constant, S is the fractional volume of the stationary phase, $t = \tau F / V_c$ and $X = x/\bar{x}$ are the dimensionless time and concentration, respectively, $\bar{x} = Q/V_c$ is mean concentration in the column, Q is the amount of the compound in the sample, V_c is the total volume of stationary and mobile phases in the column.

Equations 2 and 3 describe single peaks of controlled-cycle chromatography. The expression for the theoretical chromatogram of a sample containing j components can be derived in general form as follows:

$$X = \frac{n}{(1-S)\sqrt{2\pi i}} \left(1 + \frac{i}{n-1}\right)^{n-0.5} \left(\frac{n+i-1}{i}\right)^i [q_1 \lambda_1^n \gamma_1^i + \quad (4)$$

$$+ q_2 \lambda_2^n \gamma_2^i + \dots + (1 - q_1 - q_2 - \dots - q_{j-1}) \lambda_j^n \gamma_j^i]$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{(1+k'_1)}, \quad \gamma_1 = \frac{k'_1}{(1+k'_1)}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{(1+k'_2)}, \quad \gamma_2 = \frac{k'_2}{(1+k'_2)},$$

$$\lambda_j = \frac{1}{(1+k'_j)}, \quad \gamma_j = \frac{k'_j}{(1+k'_j)}$$

$$k'_1 = K_{D1} S / (1-S), \quad k'_2 = K_{D2} S / (1-S), \quad k'_j = K_{Dj} S / (1-S), \quad q_1 = Q_1/Q, \quad q_2 = Q_2/Q$$

where K_{D1} , K_{D2} , K_{Dj} are the distribution constants of the components, Q_1 , Q_2, \dots are the amounts of components in the sample, $Q = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_j$ is the total amount of components in the sample.

Comparison of controlled-cycle and continuous operations of chromatographic columns

The analogous to expression 4 chromatogram equation for continuous operation of chromatographic columns can be derived as follows:

$$Z(t) = \frac{n-1}{\sqrt{2\pi(n-1)}} \left(\frac{n}{n-1} \right)^n t^{n-1} [q_1 p_1^n \exp(n-1-np_1 t) + q_2 p_2^n \exp(n-1-np_2 t) + (1-q_1-q_2-\dots-q_j) p_j^n \exp(n-1-np_j t)] \quad (5)$$

$$p_1 = \frac{1}{1-S+SK_{D1}} \quad p_2 = \frac{1}{1-S+SK_{D2}} \quad p_j = \frac{1}{1-S+SK_{Dj}}$$

To tell from controlled-cycle operation, the dimensionless concentration in eq 5 is designated by $Z(t) = x(t) / \bar{x}$.

Applying eq 3 we can the chromatogram equation for controlled-cycle performance 4 approximate by the continuous function of the time:

$$X(t) = \sqrt{\frac{n}{2\pi(1-S)(t+S-1)}} \left[\frac{nt+S-1}{(n-1)(1-S)} \right]^{n-0.5} \left[\frac{nt+S-1}{n(t+S-1)} \right]^{\frac{n(t+S-1)}{1-S}} [q_1 \lambda_1^n \gamma_1^{\frac{n(t+S-1)}{1-S}} + q_2 \lambda_2^n \gamma_2^{\frac{n(t+S-1)}{1-S}} + \dots + (1-q_1-\dots-q_{j-1}) \lambda_j^n \gamma_j^{\frac{n(t+S-1)}{1-S}}] \quad (6)$$

In Figure 1 the simulated chromatograms of a three-component sample for conventional continuous and controlled-cycle operations are compared for different values of stationary phase volume fraction S. As can be seen from Figure 1 there is an essential difference between continuous and controlled-cycle chromatography processes: the controlled-cycle performance provides much higher separation efficiency than the continuous performance. With decreasing S the difference between two processes increases. The following relationship between the efficiencies of continuous and controlled-cycle chromatography processes measured with number of theoretical plates can be established:

$$N_{cyc} = n \frac{1+k'}{k'} \quad (7)$$

where n is the number of theoretical plates reached in the continuous operations of a chromatographic column and N_{cyc} is the number of

theoretical plates which would provide the column in the controlled-cycle operation.

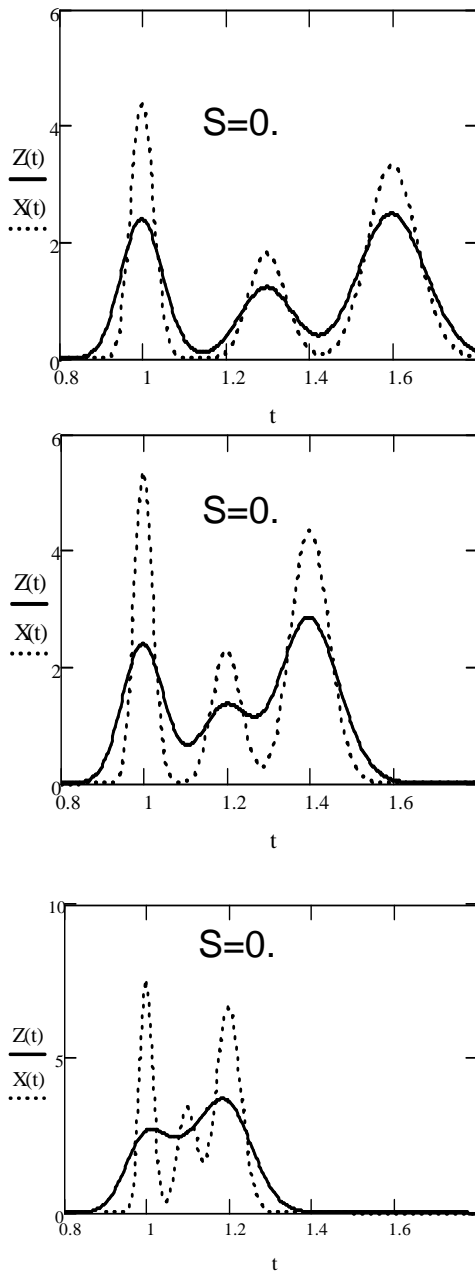


Figure 1 Comparison of controlled-cycle and continuous operations of a chromatographic column for different values of stationary phase volume fraction S . $n=400$; $K_{D1}=1$; $K_{D2}=2$; $K_{D3}=3$; $q_1=0.3$; $q_2=0.2$. The terms are defined in the text.

References

1. Cannon M. R. *Ind. Eng. Chem.* **1961**, 53, 629.
2. Belter P. A.; Speaker S. M. *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development.* **1967**, 6, 36-42.
3. Konobeev B. I.; Fandeev M. A.; Arutyunyan G. R.; Nazarov P. S. *Theor. Found. Chem. Eng.* **1976**, 10, 173-178.
4. Konobeev B. I.; Arutyunyan G. R.; Nazarov P. S. *Theor. Found. Chem. Eng.* **1977**, 11, 405-413.

5. Komissarov Yu. A.; Gordeyev L. S.; Vent D. P. *Scientific bases of distillation processes*. Chimia; Moscow; 2004.
6. Kostanyan A. E.; Belova V. V.; Kholkin A. I. *J. Chromatogr., A* **2007**, *1151*, 142-147.
7. Kostanyan A. E.; Voshkin A. A. *J. Chromatogr., A* **2007**, *1151*, 126-131.
8. Kostanyan A. E.; Voshkin A. A.; Pjatovsky P. A. *Russian Federation patent application 2006137381*, **2006**.
9. Kostanyan A. E.; Voshkin A. A. *Russian Federation patent application 2006137384*, **2006**.

РАЗРАБОТКА КОЛОННЫХ МИНИ-ЭКСТРАКТОРОВ ДЛЯ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

А. Е. Костанян, Вошкин А. А., Кодин Н.В.

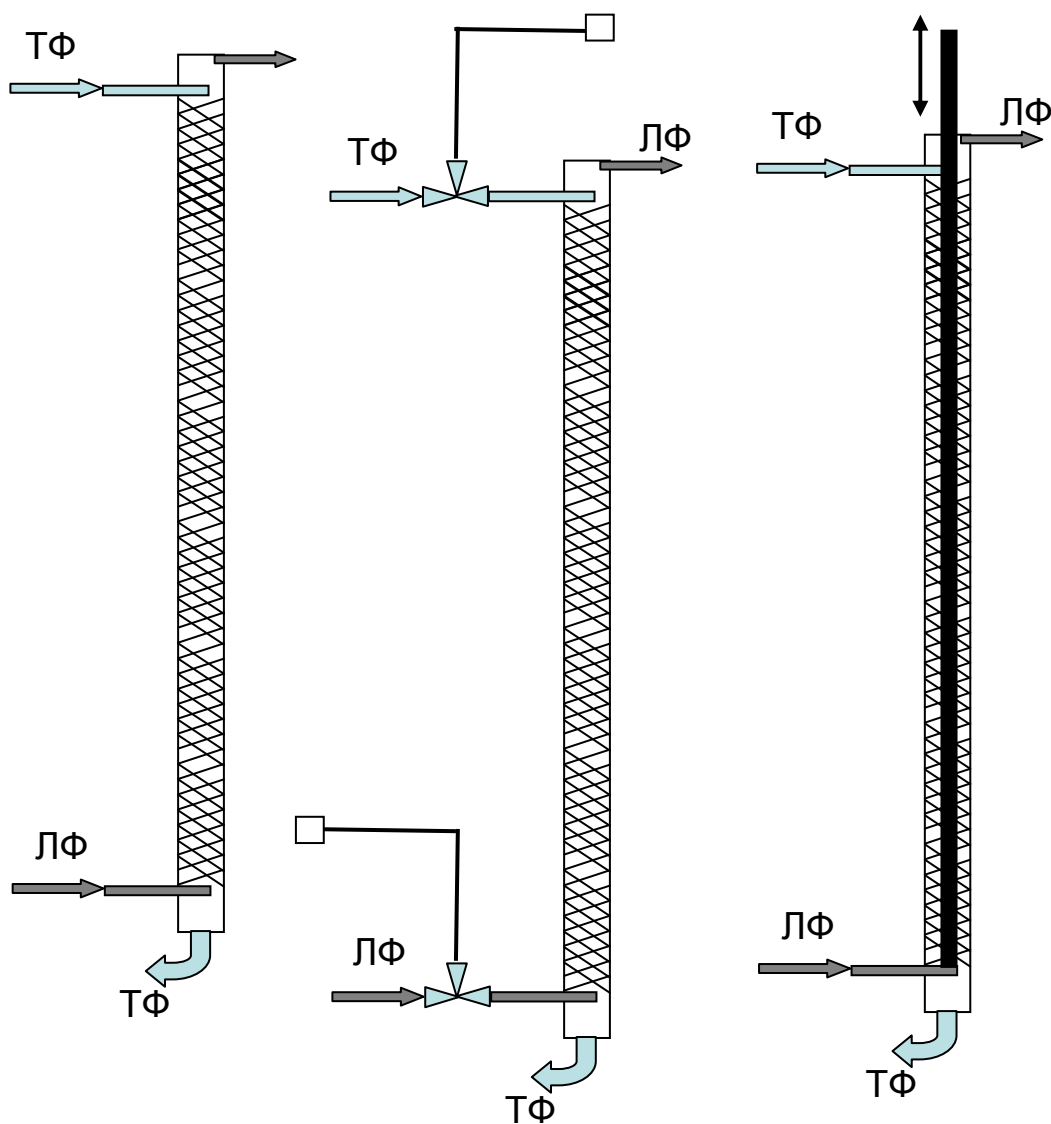
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 31. kost@igic.ras.ru.

The report concentrates on the development of mini-extractors on the basis of column technique. Different versions of mini-extraction columns are discussed. Two types of intensified apparatuses - vibrating-disc and pulsed coiled mini-extraction columns - have been evolved and experimentally studied. Experimental studies have demonstrated the perspectives of application of new technique for mini - scale separations.

При создании новых технологических процессов радиохимической промышленности (переработка отработанного ядерного топлива, разделение актинидов и редкоземельных металлов, дезактивация и хранение отходов и др.) для отработки технологии на «горячих» рабочих системах требуются мини-аппараты, в частности, экстракторы емкостью 10-20 мл, обеспечивающие эффективность массообмена, соответствующую 5-10 теоретическим ступеням. В Российской Федерации в настоящее время такое оборудование не производится. Разработки мини-экстракторов проводятся во многих развитых странах. Китай производит и экспортирует центробежные мини-экстракторы, однако они не отвечают вышеуказанным требованиям и ненадежны в работе. Тем не менее, китайские аппараты закупаются многими странами.

Наиболее перспективным на наш взгляд представляется разработка колонных мини-экстракторов. Экстракционные колонки с

большой величиной отношения высоты L к диаметру d ($L/d > 50$) емкостью 10-20 мл могут обеспечить требуемую эффективность процесса. В зависимости от физико-химических свойств применяемых жидких фаз экстракционные колонки могут работать с подводом или без подвода энергии извне. На рис.1 показано несколько вариантов таких колонных мини-экстракторов.



Насадочная колонка Насадочная колонка с циклической подачей фаз Колонка с вибрирующей насадкой

Рис. 1. Колонные мини-экстракторы

Насадочная колонка эффективна для жидкостных систем с небольшим межфазным поверхностным натяжением. Эффективность этих аппаратов можно повысить, эксплуатируя их в циклическом режиме (на линии подачи фаз в колонку устанавливаются

регулирующие клапаны, на которые подается сигнал цикличности).

Колонка с вибрирующей насадкой представляет интерес, когда требуется тонкое дробление капель и интенсивный контакт фаз. В этих случаях может применяться также пульсационная колонка.

Эксперименты, проведенные нами на мини – виброэкстракторе, подтвердили перспективность разработки таких аппаратов. Для опытов использовали модельную экстракционную систему керосин – бензойная кислота – вода. Экстракционная колонка была изготовлена из стеклянной трубки с внутренним диаметром 11,5 мм и высотой 400 мм. Внутри вертикальной трубки подвижно размещена штанга (Ø 3мм) с изготовленными из фторопласта 40 усеченными дисками толщиной 5 мм. Штанга соединена с виброприводом. Свободный объем аппарата составляет 20 мл. В опытах исследовали процесс экстракции бензойной кислоты из сплошной водной фазы в дисперсную органическую. Некоторые результаты экспериментов приведены в таблице.

Таблица: условия и результаты опытов на вибрационной колонке

№ оп.	Амплитуда вibrаций, мм.	Частота Вibrаций, 1/с.	Расход вод. фазы, мл/мин.	Расход орг. фазы, мл/мин.	Число теор. ступеней
1	2	3	4	5	6
1	9.4	1.75	6.0	6.4	2.1
2	9.4	1.5	6.0	6.4	2.0
3	9.4	2.0	6.0	6.4	2.5
4	9.4	2.0	3.8	4.4	2.6
5	9.4	2.5	3.8	4.4	1.8
6*	3.0	4	3.8	4.4	2.8
1	2	3	4	5	6
7	5.0	2.5	3.8	4.4	2.6
8	5.0	2.5	6.0	6.4	2.6
9	5.0	4.0	6.0	6.4	2.3
10	5.0	4.0	3.8	4.4	2.2

- - диспергирование органической фазы наблюдалось только в нижней части колонки, в верхней части происходила коалесценция капель.

Анализ опытных данных свидетельствует о возможности существенного повышения эффективности колонки путем оптимизации ее режимных параметров. Требуется также оптимизация конструктивных параметров (толщина дисков, величина усеченной части и расстояние между дисками).

Нами также разработана пульсационная установка для жидкость-жидкостной хроматографии, включающая спиралевидную колонну, выполненную в виде вертикального стеклянного змеевика, и пульсатор, сообщающий жидким фазам в колонке возвратно-поступательное движение [1]. Исследования показали перспективность разработки спиралевидных пульсационных экстракционных мини-колонн. На рис.2 представлена схема пульсационной экстракционной колонки, работающей в циклическом режиме [2, 3].

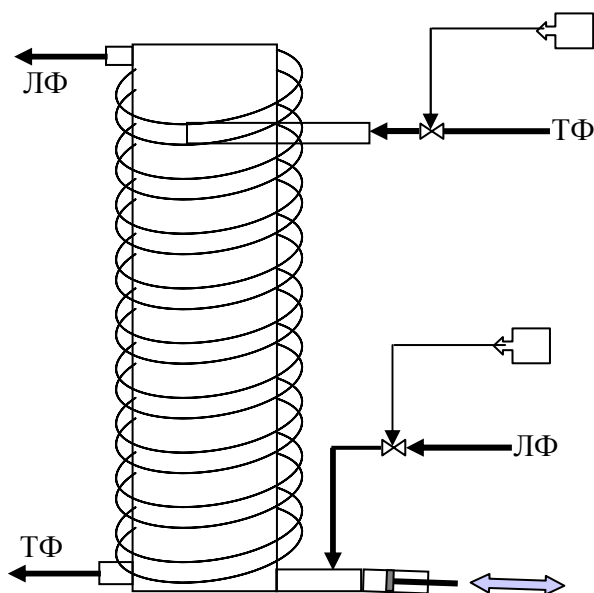


Рис. 2. Пульсационный спиральный мини-экстрактор с циклической подачей фаз

Литература

1. Костянян А.Е. Патент РФ № 2304453 Оpubл. 20.08.2007. Бюл. №23.
2. Костянян А.Е., Вошкин А.А., Пятовский П.А. Положительное решение по заявке 2006137381. 2007.
3. Костянян А.Е., Вошкин А.А. Положительное решение по заявке 2006137384. 2007.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ АМЕРИЦИЯ(III) СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ ИЗ СЛОЖНЫХ ПО СОСТАВУ РАСТВОРОВ

Н.Н.Попова, В.В.Якшин, И.Г.Тананаев, В.И.Жилов, С.В.Демин,
А.Ю.Цивадзе

The sorption of americium(III) by sorbents on the basis of dibenzo-, dicyclohexano-18-crown-6, and their diisooctyl- and ditert-butyl substituents from solutions of HNO_3 of various concentrations and from solutions of HNO_3 contained TCAA (trichloroacetic acid) was studied in the present investigation, including the kinetics of sorption. It is necessary to note that sorption properties of the investigated sorbents noticeably depend on acidity of medium in the investigated interval of concentrations of HNO_3 . It was found, that the sorbents containing of dibenzo-, and dicyclohexano-18-crown-6, crown-ethers without alkyl substituent have the maximal factors of distribution in solutions for 2 M nitric acid. and also in solutions near to neutral. It was shown, that sorption of americium(III) for sorbents on the basis of dicyclohexano-18-crown-6 and their alkyl substituted derivatives in the presence TCAA is higher, than for dibenzo-18-crown-6 and their alkyl substituted ones, that, however, depends on components ratio in solution and medium. It is drawn a conclusion, that application of macrocyclic polyethers for extraction of americium (III) from acid solutions is prospective technique.

При переработке и фракционировании жидких радиоактивных отходов радиохимических производств, наиболее широко используются экстракционные и сорбционные технологии извлечения, очистки и концентрирования радионуклидов с целью утилизации всех видов радиоактивных отходов, получения продуктов, пригодных для длительного хранения или захоронения. Например, радионуклидов в связанном состоянии в отвержденных материалах или пригодных для использования в дальнейшем в виде изотопной продукции.

Основная масса радионуклидов после регенерации облученного ядерного топлива заключена в жидких высокоактивных отходах, которые наряду с высоким содержанием стабильных макропримесей - натрия, алюминия, железа, редкоземельных и других элементов, по количеству составляющих в сумме до 300 г/л, содержат небольшие количества радионуклидов цезия, стронция и трансурановых элементов.

Известно, что очень перспективно применение в качестве комплексообразователей макроциклических полиэфиров - краун-эфиров различного строения, обладающих уникальной селективностью к радионуклидам с достаточно широким спектром возможных разбавителей для создания экстракционных смесей. Известно, что краун-эфиры образуют устойчивые комплексы с ионами металлов и являются эффективными экстрагентами для их извлечения и разделения. Особое значение эти свойства краун-эфиров приобрели при разработке новых экстракционных процессов извлечения радиоактивных элементов из сложных по химическому составу растворов, образующихся при переработке облученного ядерного топлива и высокоактивных отходов. Наиболее трудной задачей является разделение лантанидов и трансплутониевых актинидов, находящихся в трехвалентном состоянии. Для улучшения экстракционных и селективных свойств экстрагентов применяют синергетическую экстракцию с использованием хелатных реагентов, таких как β -дикетоны, пиразолоны, кислые фосфорорганические экстрагенты и др. а также краун-эфиры в качестве нейтральных экстрагентов.

В настоящей работе изучена сорбция америция (III) сорбентами на основе дибензо- (ДБ18К6), дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6), а также их диизооктил- (ДИОДБ18К6 и ДИОДЦГ18К6) и *дипрет*-бутилзамещенных (ДТБДБ18К6 и ДТБДЦГ18К6) из растворов HNO_3 различных концентраций (от 10^{-3} до 3М) (табл.1) и из растворов HNO_3 с добавлением ТХУК (10^{-2} до 2 М) (рисунок 1). Была также изучена кинетика сорбции Am^{241} на каждом образце. Установлено, что равновесие наступает уже через 2 ч после начала эксперимента.

Исследование процесса сорбции проводилось в статических условиях. Навеска сорбента (50 мг) помещалась в коническую колбу с определенным объемом раствора (5 мл), содержащим 10^{-7} М Am^{241} . Соотношение объема раствора к массе сорбента $V/m = 100 \text{ см}^3/\text{г}$. Реагенты в колбе перемешивались при помощи шейкера. Периодически отбирались пробы раствора, содержащего Am^{241} , объемом 0,05 мл. Концентрацию технеция определяли радиометрически по α -активности с применением альфа-бета радиометра УМФ-2000. По данным радиометрического определения Am^{241} в растворе до и после сорбции рассчитывали коэффициент распределения америция-241 (K_d):

$$K_d = [(I_o - I_n)/I_n] \cdot (V/m),$$

где I_0 – активность исходного раствора америция-241; I_{π} – активность раствора после сорбции; V – объем исследуемого раствора (см^3); и m – масса образца сорбента (г).

Результаты экспериментов по изучению сорбционных свойств сорбентов на основе краун-эфиров в отношении америция(III) представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1. Зависимость K_d при сорбции Am^{241} сорбентами на основе краун-эфиров от концентрации HNO_3 в растворе ($V/m=100$, время сорбции 24 ч).

$[\text{HNO}_3]$, М	ДЦГ 18К6	ДБ 18К6	ДТЬДЦГ 18К6	ДТЬДБ 18К6	ДИОДЦГ 18К6	ДИОДБ 18К6
0,001	18,54	13,32	5,78	6,23	7,36	11,89
0,01	8,11					
0,1	6,32	5,32				5,61
0,5	5,87	4,47	6,34	6,5		6,63
1	9,45	6,5			8,49	
2	14,35	15,8	7,04	8,04	7,19	10,79
3	2,75	7,1	2,41	9,32	3,27	9,88

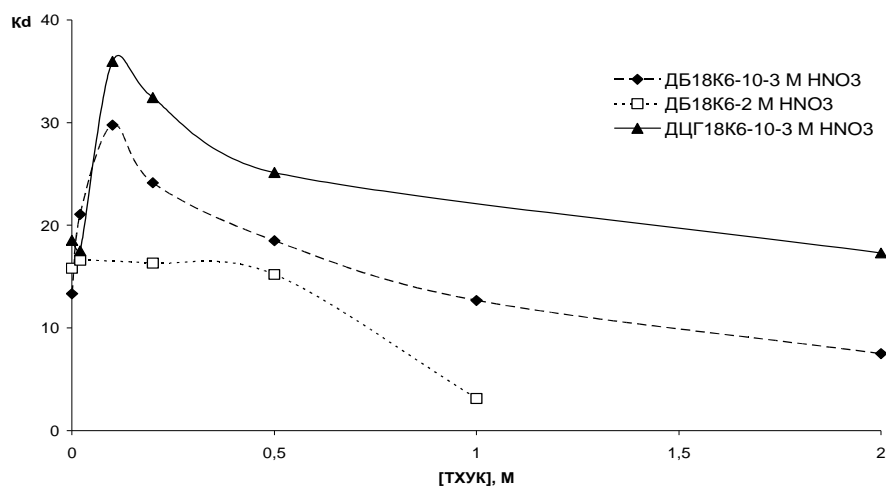


Рис.1. Зависимость K_d при сорбции Am^{241} сорбентами на основе краун-эфиров от концентрации ТХУК в растворах HNO_3 различной концентрации ($V/m=100$, время сорбции 24 ч).

Из таблицы 1 видно, что сорбционные свойства исследованных сорбентов в значительной степени зависят от кислотности среды в исследованном интервале концентраций HNO_3 . Сорбенты, содержащие дибензо- и дициклогексано-18-краун-6, краун-эфиры без алкилзаместителей, имеют максимальные коэффициенты

распределения в растворах с концентрацией азотной кислоты 2 моль/л. Хорошее извлечение америция(III) наблюдается и из растворов близких к нейтральным. Сорбции на носителе – Пороласе-Т практически не наблюдается.

Показано, что сорбция Am(III) в случае использования сорбентов на основе циклогексано-18-краун-6 и его алкилзамещенных производных в присутствии трихлоруксусной кислоты (ТХУК) несколько выше (рисунок 1), чем при использовании бензо-18-краун-6 и его алкилзамещенных, что, однако, зависит от соотношения компонентов и среды. Наилучшие результаты ($K_d=35,95$) были получены при сорбции Am(III) сорбентом на основе ДЦГ18К6 из раствора, содержащего 0,001 моль/л HNO_3 и 0,1 моль/л ТХУК. Для того чтобы сделать окончательные выводы о селективности сорбции и о составе экстрагируемых комплексов необходимо провести дальнейшие исследования, однако на настоящем этапе работы можно сказать, что применение макроциклических полиэфиров для извлечения америция(III) из кислых растворов является перспективным.

SELECTIVE EXTRACTION OF URANIUM ON SOLID CARRIERS FOR DETERMINATION OF ACCOMPANYING TRACE IMPURITIES BY METHOD ICP - OES

Vilkova O.M., Yakshin V.V.

All-Russian Research Institute of Chemical Technology,
115409 Moscow, Kashirskoye shosse, 33
kudr@vniht.ru

The uranium atom has low ionization potential, extremely difficult emission spectrum, at which alongside with lines of neutral atoms there are lines of the ionized atoms located on a background of an intensive continuous spectrum. In this connection the determination methods of trace impurities in pure uranium compounds include the distillation of impurities with the suitable carrier, or in a case of high pure uranium materials - selective separation of macro component by extraction, sorption, precipitation. The analysis becomes labour-consuming, thus toxic and fire hazard organic compounds frequently are used. Therefore development of selective, express concentration methods of trace impurities at the analysis of uranium materials is still urgent.

In the present work for extraction of uranium from acid solutions are offered solid extractive solutions (FES), representing firm granule, formed during cooling fusion of liquid and low-melting extractants with low-melting solvents, such as paraffin, naphthalene, diphenyl, etc. These materials can be received as spherical granule or tablets of any diameter, and melting point can change over a wide range at the expense of selection of the appropriate compositions. The sorption of uranium from nitric, sulphuric, hydrofluoric and mixed medium by sorbents on a basis of dioctylisoamylphosphinoxyde and naphthalene is investigated. FES with the contents 20 % of active substances are received as spherical granule by a diameter of 0.5-1 mm. The sorption of uranium from nitric solutions occurs quickly enough, the equilibrium is reached for 45 minutes at a ratio of solid and liquid phases 1:10. Maximal sorption occurs in 0.5M HNO₃, thus the distribution coefficient exceed 10⁴, complete capacity of sorbents corresponds to formation of a complex composition 2:1, characteristic for complex formation reaction of uranyl nitrate and trialkylphosphinoxydes. From sulphuric acid solutions the sorption of uranium occurs much more slowly and the equilibrium is not reached even for 4 hours of contact. The maximum of sorption is observed in range from pH 4 up to 0.8M H₂SO₄, the distribution coefficient more than 100. In hydrofluoric solutions the distribution coefficient is even below also equals 16 at pH 3. The mixed hydrofluoric nitric solutions are more perspective, the distribution coefficient is more than 1000 at concentration KF 0.01M, and it decreases with the KF concentration increasing.

The method of selective separation uranium from nitric solutions by FES with ICP analysis of a trace impurities concentrate is developed. The method is tested on real pure uranium salts and oxydes.

EXTRACTION SEPARATION OF CS AND SR BY CROWN-ETHERS IN POLYFLUORIZED SOLVENTS FROM HIGH LEVEL WASTE

V.V. Yakshin, I.G. Tananaev, I.V. Smirnov^{*}, V.A. Babain^{*},
A.Yu. Tsivadze, B.F. Myasoedov

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
Russian Academy of Sciences*

31-4, Leninsky prospekt, Moscow 119991 Russia

^{}Khlopin Radium Institute*

28, 2nd Murinsky av., St-Petersburg 194021 Russia

The need to separate metal ions from their aqueous solutions is a frequently encountered industrial and ecological problem. In the "cold war" years great amounts of radioactive waste were accumulated at the American and Russian facilities for weapon plutonium production. $6 \cdot 10^8 \text{ m}^3$ of high level radioactive wastes (HLW) of total activity $\sim 2.5 \cdot 10^9 \text{ Ci}$ is known to have accumulated in Russia. Trace amounts of uranium and plutonium as well as minor actinides (Np, Am, Cm), lanthanides (Eu, Ce), fission products (Sr, Cs, Tc), and stable elements are present in HLW. The problem of radioactive waste treatment and storage is at present one of the most important ecological problems in Russia in the World. Solution of this problem has two general aspects: (1) development of effective methods of HLW partitioning and disposal; and (2) determination, recognition, and isolation of hazardous radionuclides in the Environment. The last aspect has particular significance because migration of radionuclides in Russia had contaminated a broad area. To satisfy both of these demands the main question is choice of highly accurate methods of radionuclide recognition, separation, and recovery of long-live isotopes from complex media. The present work connected with solution of the most important question – isolation of Cs-137, and Sr-90 ($\sim 90\%$ of total activity from the radwaste) from HLW by liquid-liquid extraction technology with the use of crown-ethers.

Crown-ethers last 10 years were active investigated as a potential extractants with great selective capacity for treatment of HLW. There are many technical processes based on the crown-ethers developed in Russia and U.S.A. [1]. American variant provided combination of two most well-known schemes – CSEX- and SREX-processes. It concluded Cs and Sr extraction of di-tret-butylcyclohexyl-18-crown-6 solutions (DTBCG18K6) and crown 100 in isoparaphine diluents. During experimental runs the 99,9% recovery of Cs and Sr has been determined. From one volume of treated HLW were obtained: 2 volume of water acid raffinat (concluded also Pb, K, Na and Hg amount), and 0.5 volume of a waste from regeneration of extractant [2]. Russian variant based on extraction of DTBCG18K6 and dibenzo-21-crown-7 (DB21K7) in flroropole with addition of high alcohols as stabilizing agents [3]. 99,5% of Cs and Sr recovery from HLW using this scheme has been found. One volume of treatment waste accumulate 1 volume of a reextractant and 1 volume of waste from regeneration of the extragent.

However the developed scheme for Sr and Cs separation was not introduced at technological scale because of the high solubility of organic phase (extractant and solvent) in aqueous media. It was established that total concentration of crown-ether (dicyclohehyl-18-crown-6 and dibenzo-

21-crown-7) and solvent (fluorinated alcohol-telomere) in aqueous solutions is up to 240 mg/L. The maximum solubility of the main component- dibenzo-21-crown-7 in nitric acid was not more than 30 mg/L in high radioactive solutions containing up to 15 Ci/L of ^{137}Cs and up to 10 Ci/L of ^{90}Sr .

For optimization of known liquid-liquid extraction scheme of Cs-137 and Sr-90 isolation we provided a systematic work of search of new perspective solvents for crown-ethers application. Thereupon we assumed that the future solvents should low solubility in water, and high oxidation / radiation stability. In our opinion, the polar polyfluorized solvents could have a mentioned role.

The polar solvents, the polyfluorized solvents include, actively studied in the frame of HLW liquid-liquid extraction partitioning. The main advantages of these solvents are their chemical stability, high density, and low fire risk. Different polar polyfluorized reagents – from simple and complex ethers, nitro-aromatic compounds, to fluorized sulfones – have been studied as technical solvents. In our presentation will be discussed an influence of structure of fluorized solvents on mutual solubility with different extractants, and on the extraction behaviour. It was found that polyfluorized solvents in many cases guarantee the essential advantages during HLW treatment. The especially preference on extraction possibilities and solubility become apparent for highpolar di- and polydentatnes extractants, for example bydentatned phosphororganic compounds, crown-ethers, calyx[n]arenes, diamides of carbonic acids (malonic, diglycolic, dipicolinic) and so on [4-7].

In the some cases (for example for cobalt dicarbollide chloride) in technology only high-polar solvents could apply. To provide a solubility of polar extractants in non-polar solvent a specific co-extractant should use. For example for provide necessary solubility of CMPO of malonomides in hydrocarbon solvents the TBP, or monoamides acides, correspondingly, as a co-extractant are used. The critical analysis of advantages and disadvantages of application of polar polyfluorized solvents had been accomplished. The application of polyfluorized solvent for liquid-liquid extraction for Cs-137 and Sr-90 by crown-ethers had been studied. The mixtures of fluorinated alcohol-telomere and fluoropole-732 (metanitrobenzotrifluoride) for these purposes were tested for extraction isolation of Cs-137 and Sr-90 by di-ter-butylcyclohexyl-18-crown-6. The extraction operations were carried out in the present 28 different chemical elements from nitric acid solutions (0.1 – 5.0 M). The distribution coefficients (D) of Cs-137 and Sr-90 in different condition had been calculated. It was found that the D for Cs and Sr in the 50% mixtures of

fluorinated alcohol-telomere and fluoropole-732 (meta-nitrobenzotrifluoride) are calculated as 2.7, and 0.54, correspondingly. The mixture above has an optimal volumes of density 1.579 g/cm³, and viscosity 6.19 mPa·c (at 20°C) for extraction technology. The “hot” operations on extraction isolation of Cs-137 and Sr-90 from model high radioactivity waste (0.5 Ci/L) had been carried out. Flowsheets for cesium and strontium separation on the base of crown ethers in fluorized solvents and their mixtures of these diluents were proposed and studied.

References

1. S.V. Nesterov. Uspekhi Khimii. (In Russian). 69(2000)840
2. E.P. Horwitz, M. L. Dietz, M. Jensen. Proc. of ISEC - 96, Melbourne, Australia, 1996, vol. 2, p. 1285.
3. I.V. Smirnov, V.N. Romanovskiy, V.I. Kalchenko / Spectrum'94, Proc. Int. Topic Meet. Nuclear & Hazard. Waste Manag. Atlanta, Georgia, 1994. V. 2, P. 1547.
4. Filippov E.A., Dzekun E.G., Nardova A.K. et al.// Application of crown-ethers and ferrocyanide-based inorganic materials for cesium and strontium recovery from high-levelradioactive wastes// Proc. Symp. Waste Manag. Tucson, Arizona, USA, 1992. V. 2, P. 1021.
5. Mamakin I.V., Nardova A.K., Filippov E.A. et al. // The method of extraction of strontium // Author's Certificate 1706661.- ВІ № 3 at 23.01.1992
6. Smirnov I.V., Babain V.A., Bardov A.I., et al. // Method of extraction isolation of caesium // Author's Certificate 1768216.- ВІ № 38 at 15.10.92
7. Glagolenko Yu.V., Logunov M.V., Mamakin I.V., et al.// Extraction of Radionuclides by Crown Ether- Contaning extractants//Pat WO2006036083 (06 Apr 2006)

ИЗОТЕРМА ЭКСТРАКЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ДИФЕНИЛ (N,N-ДИБУТИЛКАРБАМОИЛМЕТИЛ)ФОСФИНОКСИДОМ

¹А.М. Сафиулина, ²К.А. Славинский, ³А.А. Летюшов,
²С.И. Степанов, ³И.Г. Тананаев

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19, e-mail:*

alfiya_safiulina@mail.ru

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И.
Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, e-mail: ssi@rctu.ru*

³*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., д.31*

The solvent extraction of HNO_3 from water solutions by diphenyl(N,N-dibutylcarbamoylmethyl)phosphin oxide (Pu2Bu2) was investigated. The isotherm of extraction was obtained experimentally. Using software «EXTREQ-2» mathematical modeling of extraction isotherm was carried out. The extraction of associated disolvate $(\text{HNO}_3 \cdot 2\text{Pu2Bu2})_2$, monosolvate $(\text{HNO}_3 \cdot \text{Pu2Bu2})_2$, free HNO_3 and free associated $(\text{HNO}_3)_2$ were postulated. The thermodynamic extraction constants of each extractable form were calculated.

Применяемые технологические процессы по концентрированию и разделению актинидов и РЗЭ проводят, как правило, из азотнокислых сред. При разработке экстракционных технологических схем требуется полная информация не только об экстракционной способности органических реагентов к металлам, но также о его взаимодействии с применяемой средой, т.е. с азотной кислотой. Известно, что азотная кислота, образует соединения с экстрагентом, снижая его свободную концентрацию.

В литературе имеется большой массив экспериментальных данных по экстракции азотной кислоты моновалентными нейтральными реагентами. Наиболее полно изучена экстракция азотной кислоты трибутилфосфатом (ТБФ), который является основным технологическим экстрагентом [1]. Для ТБФ экспериментально получены изотермы при различных концентрациях реагента, установлены составы экстрагируемых комплексов (полусольват, моносольват, дисольват), определены константы экстракции, разработана математическая модель описания системы, адекватная экспериментальным данным [2-3].

В настоящее время наиболее перспективным методом извлечения из ЖРО радионуклидов является использование жидкостной экстракции бивалентными нейтральными фосфорорганическими соединениями (БНФОС). Среди этих соединений наиболее широко изучены замещенные карбамоилметилфосфиноксиды (дифенил(N,N-дибутил-карбамоилметил)фосфиноксид). В азотнокислых растворах эти соединения обладают высокой экстракционной способностью по отношению к ТУЭ и РЗЭ. Однако надежные экспериментальные данные по экстракции азотной кислоты отсутствуют.

В настоящей работе изучена экстракция азотной кислоты дифенил(N,N-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксидом, получена изотерма экстракции, методом математического моделирования с использованием программного комплекса «EXTREQ-2» определен

состав экстрагируемых соединений и рассчитаны термодинамические параметры экстракции для каждого из них.

В работе были использованы HNO_3 о.с.ч., KOH ч.д.а. «Сетарол», дифенил(N,N-дибутилкарбамоил-метил)фосфиноксид (**Pu2Bu2**) – синтез ИНЭОС РАН лаборатория фосфорорганического синтеза, хлороформ, перегнанный над P_2O_5 . Настворы HNO_3 анализировали потенциометрическим титрованием 0,1 М KOH . 0,05 М раствор органического регента в хлороформе готовили по точной навеске. Все эксперименты проводили при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Экстракцию осуществляли следующим образом: в пробирку с притертой пробкой вводили 2 мл водного раствора HNO_3 и 2 мл раствора органического реагента в хлороформе. Фазы контактировали в течение 20 мин. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием. Разделяли фазы и отбирали аликвоту для потенциометрического анализа.

Таблица 1

N_2	C_{a_i} МОЛЬ/КГ	a_{w_i}	γ_{\pm_i}	a_{c_i}	Sa_i^{exp} МОЛЬ/Л
1	0,292	0,98319	0,70545	$4,243 \times 10^{-2}$	0,006
2	0,572	0,96692	0,67910	0,1509	0,028
3	0,896	0,94751	0,67652	0,3674	0,047
4	1,927	0,88203	0,72607	1,958	0,158
5	2,788	0,82459	0,79271	4,884	0,237
6	3,842	0,75337	0,88890	11,66	0,317
7	5,451	0,64763	1,05435	33,03	0,539
8	7,294	0,53702	1,25950	84,40	0,593
9	8,741	0,46062	1,42515	155,2	0,595

В табл. 1 представлены исходные экспериментальные и термодинамические данные для изотермы экстракции HNO_3 0,05М раствором Pu2Bu2 в хлороформе при 25°C , где C_a – молярная концентрация компонента в водной фазе, Sa^{exp} – экспериментальная концентрации компонента в органической фазе; a_c – активность электролита в водной фазе; a_w – активность воды; γ_{\pm} – коэффициент активности компонента в водной фазе.

С помощью программного комплекса EXTREQ-2 [4] было проведено математическое моделирование полученной изотермы. Некоторые из рассматривавшихся моделей представлены в табл. 2., где: p – число молекул распределяемого компонента; q_1 – сольватное

число экстрагента; ν – номер ступени диссоциации, K_T – термодинамическая константа экстракции; H_1 – параметр гидратации.

Таблица 2

№ модели	Complex $p\ q_1\ q_2\ \nu$	$Ln(K_T)$	H_1	R, %	SSE	δ_R^2
1	1101	-0,02642	-5,11027	7,81	$1,01 \times 10^{-2}$	$2,02 \times 10^{-3}$
	1001	-2,14119	6,27476			
2	1211	1,15102	-0,58400	8,53	$8,31 \times 10^{-3}$	$2,77 \times 10^{-3}$
	1101	-0,36310	4,02853			
	1001	-1,92765	6,87498			
3	2201	6,51336	-0,07217	5,00	$4,76 \times 10^{-3}$	$4,76 \times 10^{-3}$
	2101	-2,45932	-1,16516			
	1001	-3,71035	8,59832			
	2001	-2,88776	$\frac{16,0645}{5}$			

В основу первой модели было положено предположение об образовании моносольвата с экстрагентом и физического распределения азотной кислоты в органическую фазу. Расчеты показали, что экспериментальные точки как в области низких, так и в области высоких концентраций описываются модельной кривой неудовлетворительно. Ошибка описания изотермы составила 7,81%. Варьирование числа молекул азотной кислоты в экстрагируемых соединениях, на примере модели № 2, не привело к улучшению описания изотермы, ошибки аппроксимации варьировались от 7 до 9%.

Предположение об ассоциации азотной кислоты и экстрагируемых соединений в органической фазе привело к заметному улучшению аппроксимации экспериментальных данных. На основании минимальной ошибки описания была выбрана модель № 3, включающая образование ассоциированного дисольвата, ассоциированного моносольвата, физическое распределение мономерной и димеризованной азотной кислоты. Кривые распределения экстрагируемых соединений представлены на рис. 1. Наибольший вклад в распределение кислоты в органическую фазу дает димеризованная азотная кислота.

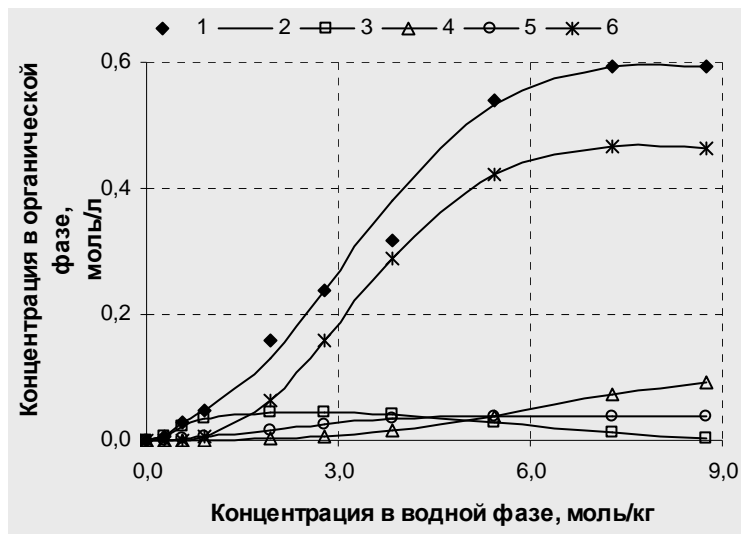


Рис. 1. Изотерма экстракции HNO_3 0,05M раствором Pu2Bu2 в хлороформе. 1 – Sa^{exp} (экспериментальные точки); 2 – Sa^{calc} (модельная кривая); 3 – $\text{Complex}_{2-2-0-1}$ ($\text{HNO}_3 \cdot 2\text{Pu2Bu2}$)₂; 4 – $\text{Complex}_{2-1-0-1}$ ($\text{HNO}_3 \cdot \text{Pu2Bu2}$)₂; 5 – $\text{Complex}_{1-0-0-1}$ (HNO_3); 6 – $\text{Complex}_{2-0-0-1}$ (HNO_3)₂.

Термодинамические параметры, полученные в результате моделирования, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры	$(\text{HNO}_3 \cdot 2\text{Pu2Bu2})_2$	$(\text{HNO}_3 \cdot \text{Pu2Bu2})_2$	HNO_3	$(\text{HNO}_3)_2$
$\text{Ln}(K_T)$	6,51336	-2,45932	-3,71035	-2,88776
H_1	-0,07217	-1,16516	8,59832	-0,07217

Таким образом, методом математического моделирования изотермы экстракции HNO_3 из водных растворов 0,05 М раствором дифенил(N,N-дибутил-карбамоилметил)фосфиноксида в хлороформе установлено образование димеризованных ди- и моносолювата азотной кислоты с экстрагентом, а также физическое распределение мономерной и димеризованной азотной кислоты в органическую фазу.

Литература

1. Воронцовская Е.В., Розен А.М. Плотность, вязкость, поверхностное натяжение растворов и коэффициенты диффузии веществ в системе вода – уранилнитрат – азотная кислота – ТБФ // в кн. Экстракция вып.2, 1962, с.199-208
2. Розен А.М., Власов В.С. Химизм и математическая модель экстракции азотной кислоты неразбавленным трибутилфосфатом // Журнал неорганической химии 1987 г., Т.32, вып.7, стр.1661-1665

3. Розен А.М., Власов В.С., Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Тетерин Э.Г. Экстракция азотной кислоты трибутилфосфатом уточнение химизма и описания равновесия // XI Российская конференция по экстракции, г. Москва 1998г., тезисы докладов стр.32-34
4. Степанов С.И., Славинский К.А. Программный комплекс EXTREQ-2 для математического моделирования многокомпонентных экстракционных равновесий // Химическая технология. – 2006. – № 10. – С.40-43.

МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАЗИННИТРАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ.

[Егоров Г.Ф.], Белова Е.В., Данилин Д.И., Смирнов А.В.

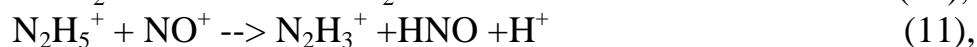
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-кт, 31, кор.4
тел.: (495) 955 40 18, e-mail: bl174@bk.ru*

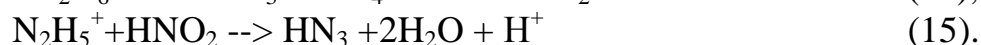
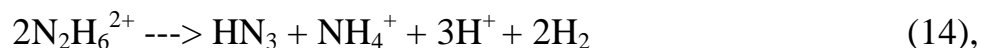
A kinetic scheme with the set of the most significant reactions, including interaction of hydrazine and HN_3 with the products of HNO_3 aqueous solutions radiolysis, was suggested for modeling of radiation-thermal behaviour of hydrazine and its liquid-phase products. Computer calculation of reaction kinetic scheme was run using software package PLOTKIN and KINETIK programs with the following conditions:

- radiation-chemical yields (G, particles/100 eV) for e^-_{aq} , OH, H and H_2O_2 are equal to 3; 3; 0,6 and 0,8, correspondingly, and for radical $\bullet\text{NO}_3$ – 0,8 ;

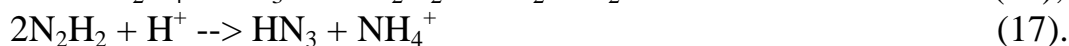
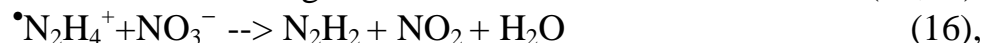
- unknown activation energy for diffusion-controlled reactions is assumed to be 10 kilo Joule /mole, and for relatively slow – 40 kilo Joule /mole.

In the kinetic scheme radiation-chemical processes in the absence of hydrazine are firstly reflected. The most important result of these reactions is generation of nitrous acid, as two-electron oxidant of hydrazine and its intermediate oxidation products resulting in HN_3 formation by reactions (10-15):

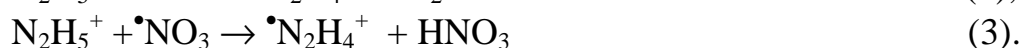




The second generation channel for intermediate products of hydrazine oxidation with nitrate ions might be considered to include reactions(16,17):



Радиационно-термическое разложение гидразина в азотнокислотных средах определяется преимущественно его взаимодействием с продуктами радиолиза водных растворов азотной кислоты. Согласно данным [1,2], при облучении водных растворов азотной кислоты, кроме продуктов радиолиза воды (e^-_{aq} , H, OH, H_2O_2 и H_2), образуются дополнительно азотистая кислота и радикалы NO_3 . Гидратированные электроны в кислых нитратных средах исчезают в реакциях с ионами H_3O^+ и NO_3^- , поэтому начальные этапы разложения гидразиннитрата обусловлены реакциями:

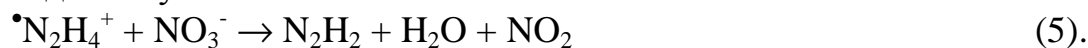


Ион-радикал $\bullet\text{N}_2\text{H}_4^+$ идентифицирован при исследованиях методом импульсного радиолиза водных растворов гидразина с $\text{pH} < 6$ [3]; состав конечных продуктов разложения гидразина определяется реакциями ион-радикала $\bullet\text{N}_2\text{H}_4^+$. В отсутствие конкурентоспособных акцепторов радикалы $\bullet\text{N}_2\text{H}_4^+$ рекомбинируют с образованием ионов аммония и молекулярного азота [4]:



Такие условия реализуются, например, при гамма-облучении гидразина в водных деаэрированных растворах [5-7].

При облучении растворов, содержащих нитрат-ионы, реакция рекомбинации ион-радикалов $\bullet\text{N}_2\text{H}_4^+$ подавляется взаимодействием последних с указанным окислителем:



Образующийся в подобных реакциях диимид $\text{NH}=\text{NH}$ разлагается на азотистоводородную кислоту и аммиак:



Превышение начального радиационно-химического выхода HN_3 над выходом ионов аммония обусловлено [8] реакцией:

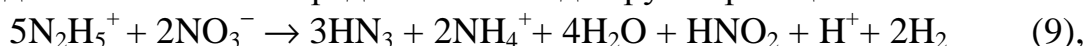


Химическое окисление гидразина азотной кислотой [9]



по-видимому, связано с промежуточным образованием азотистой кислоты и других активных форм термического разложения HNO_3 , взаимодействие которых с гидразином характеризуется высокой энергией активации и зависит от концентрации кислоты; поэтому в условиях эксперимента вклад химического окисления гидразина азотной кислотой проявляется заметным образом лишь в 8 моль/л растворах HNO_3 при температуре не ниже 80°C .

С учетом указанных реакций суммарное разложение гидразина в азотнокислотных растворах при радиационном и термическом воздействиях можно представить в виде брутто-реакции



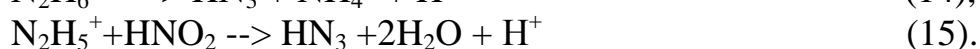
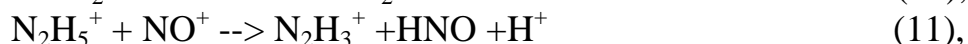
согласно которой на 1 моль разложившегося гидразина образуется 0,6 молей азотистоводородной кислоты и 0,4 моля аммония, что соответствует эксперименту [9].

Для моделирования радиационно-термического поведения гидразина и его жидкофазных продуктов составлена кинетическая схема с набором наиболее значимых реакций, включающих взаимодействие гидразина и HN_3 с продуктами разложения водных растворов HNO_3 . Компьютерные расчеты кинетической схемы реакций проведены с использованием пакета прикладных программ PLOTKIN и KINETIK при следующих условиях:

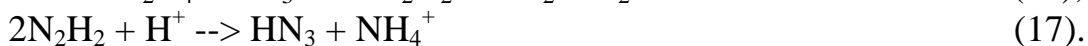
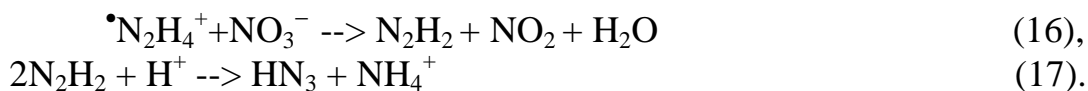
- радиационно-химические выходы (G , частиц/100 эВ) для e_{aq}^- , OH , H и H_2O_2 взяты равными 3; 3; 0,6 и 0,8, соответственно, а для радикала $\cdot\text{NO}_3$ – 0,8 [10];

- неизвестная энергия активации для диффузионно-контролируемых реакций принята равной 10 кДж/моль, а для относительно медленных – 40 кДж/моль.

В кинетической схеме сначала отображаются радиационно-химические процессы в отсутствие гидразина. Наиболее важным результатом данных реакций является образование азотистой кислоты, выступающей в качестве двухэлектронного окислителя гидразина и промежуточных продуктов его окисления, что приводит к образованию HN_3 и демонстрируется реакциями (10-15):



Вторым каналом образования промежуточных продуктов окисления гидразина нитрат ионами можно считать реакции (16,17):



Литература:

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. // Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986, с.193.
2. Владимирова М.В. Радиационная химия актинидов. М.// Энергоатомиздат, 1983, с.33.
3. Pagsberg. // 1V International Congress on radiation research, 1970, Abstract 641, v.2, p.345.
4. Kirk R., Brown A. Oxidation of hidrazine with mono-deelectronators and di-deelectronators. // Ibid., 1928, v.50, pp.337-347.
5. Dewburst H.A., Burton M. Radiolysis of aqueous solutions of hydrazine // J. Am. Chem. Soc., 1955, v.77, n.22, pp.5781-5785.
6. Lefort M., Haissinsky M. Decomposition radiochimique de hydrazine en solution aqueuse // J. Chim. Phys., 1956, v.53, n.6, pp.527-535.
7. Belloni J., Haissinsky M. Radiolyse de solutions aqueous hydrazine // I. J. Rad. Phys. Chem., 1969, v.1, pp.519-527.
8. Brodda B.G., Lammertz H., Merz E. // Radiochem. Acta, 1984, v.37, pp.213-216.
9. Колтунов В.С., Никольский В.А., Агереев Ю.П. Кинетика окисления гидразина азотной кислотой в водном растворе // Кинетика и катализ, 1962, т.3, вып.6, с.877-881.
10. Протасова Е.Л., Хайкин Г.И. Триоксид азота в облученных водных азотнокислых растворах гидразина. // Химия высоких энергий, 2001, т.35, №4, с.251-255.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИНЕРГЕТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ И КИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА «EXTREQ-2»

С.И. Степанов, К.А. Славинский.

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

The synergistic extraction of some rare metals and mineral acids was investigated. The extraction isotherms of $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ by synergistic mixtures of methyltrialkylammonium nitrate with neutral phosphor organic compounds and HNO_3 , HCl , H_2SO_4 by di-2-ethylhexylphosphate of methyltrialkylammonium were obtained experimentally. For the thermodynamic description of synergistic

extraction was used software «EXTREQ-2». The compositions of extractable complexes with synergistic mixtures and individual extractants were established for every extraction systems and values of thermodynamic extraction constants and hydration parameters were calculated. The conception of nonstoichiometric complexing was suggested and discussed for thermodynamic description some synergistic extraction systems.

Синергетная экстракция нашла широкое применение в процессах селективного извлечения металлов при переработке сложного минерального сырья в гидрометаллургии. Важную роль в подборе синергетных экстрагентов играет химия и термодинамика экстракционных равновесий. Определение составов экстрагируемых соединений в синергетных системах, а также описание термодинамических равновесий экстракции целевого компонента смесями двух и более экстрагентов с образованием в органической фазе нескольких экстрагируемых соединений с синергетным или индивидуальными экстрагентами представляют собой сложную физико-химическую задачу. Одним из вариантов решения такого класса задач является использование уравнений закона действующих масс (ЗДМ), записанных в терминах активности всех компонентов как водной, так и органической фазы. Однако, если для более простых экстракционных систем, включающих распределение одного компонента в растворы одного экстрагента, эти методы получили широкое распространение, для синергетной экстракции они применяются недостаточно.

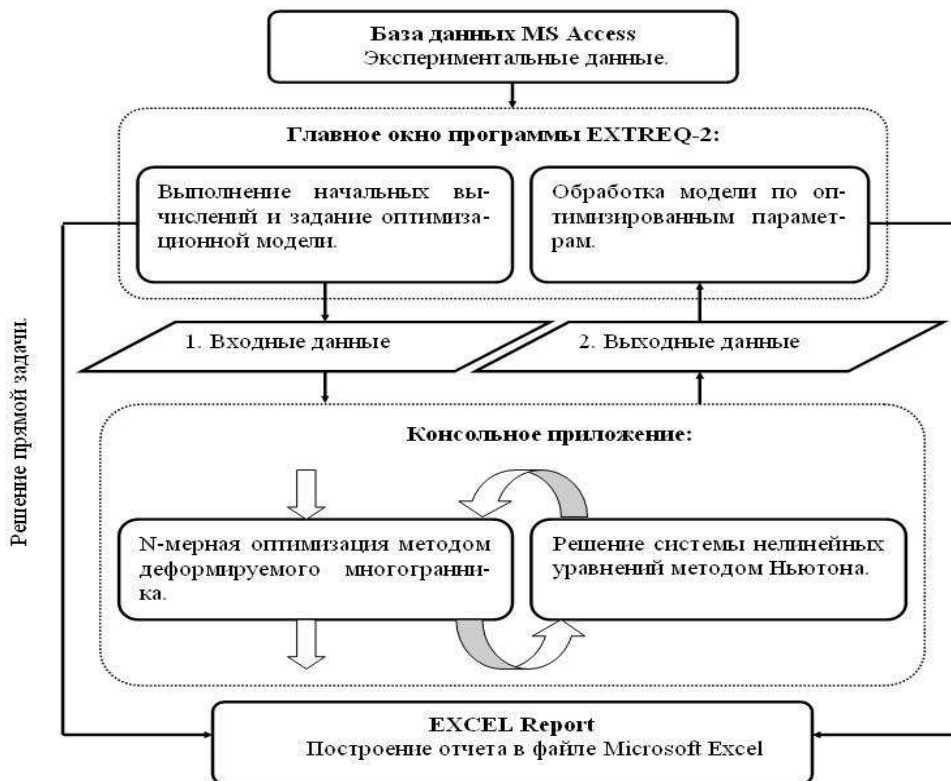
В настоящей работе представлены результаты использования программного комплекса «EXTREQ-2» для термодинамического описания изотерм синергетной и бинарной экстракции редких металлов и минеральных кислот в системах с двумя экстрагентами и одним распределяемым компонентом.

Результатом термодинамического описания изотерм синергетной экстракции является определение состава образующихся синергетных и индивидуальных соединений распределяемого компонента с экстрагентами и их смесью, а также расчет термодинамических констант экстракции каждого из образующихся соединений и гидратных параметров H_1 , количественно характеризующих неидеальность органической фазы, обусловленную всеми взаимодействиями, кроме учитываемых основной реакцией экстракции. Математические основы и принцип работы программного комплекса EXTREQ-2 описаны в [1].

Программа реализована на языке Object Pascal в среде Borland Delphi 5 и сводится к поиску минимального значения функции:

$$R = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{Sa_i^{\text{exp}} - Sa_i^{\text{calc}}}{Sa_i^{\text{calc}}} \right| \cdot 100 \rightarrow \min (1)$$

Принцип ее действия может быть представлен в виде блок-схемы:



Тестирование программы EXTREQ-2 проводили для изотермы распределения Th(IV) в системе $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{нитрат МТАА} - \text{ФОР} - \text{толуол}$. В качестве первого экстрагента принят нитрат МТАА, с начальной концентрацией $\bar{C}_{\text{МТАА}}^0 = 0,38 \text{ М}$, а второго – ФОР, с начальной концентрацией $\bar{C}_{\text{ФОР}}^0 = 0,60 \text{ М}$. Ранее методами сдвига равновесия и изомолярных серий, было установлено, что в исследуемой системе экстракция металла в органическую фазу протекает с образованием синергетного комплекса $(\text{R}_4\text{N})_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{ФОР}$, двухзарядного анионного комплекса состава $(\text{R}_4\text{N})_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ и трисольвата с ФОР состава $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ФОР}$. С учетом этого была проведена оптимизация системы, заданная соответствующими моделями: $\text{Complex1}_{(1-2-3-1)}$, $\text{Complex2}_{(1-2-0-1)}$ и $\text{Complex3}_{(1-0-3-1)}$. Термодинамические параметры, полученные в результате моделирования, представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Параметры	$(R_4N)_2Th(NO_3)_6 \cdot 3\Phi O P$	$(R_4N)_2Th(NO_3)_6$	$Th(NO_3)_4 \cdot 3\Phi O P$
$\ln(K_T)$	30,36172	22,07839	23,00442
H_1	2,16645	1,76114	1,05052

Статистические оценки выбранной модели показывают адекватность описания экспериментальных точек: относительная ошибка аппроксимации $R=3,60\%$, величина среднеквадратичного отклонения $SSE=9,54E-04$, остаточная дисперсия $\delta_R^2=1,19E-04$.

На основании данных табл. 1 было предложено уравнение изотермы экстракции:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{Th^{4+}_i} = & e^{30,36} \cdot a_{Th^{4+}_i} \cdot \bar{C}_{ТАМАН_i}^2 \cdot \bar{C}_{\Phi O P_i}^3 \cdot e^{[2,17 \cdot (a_{w_i} - 1)]} + e^{22,08} \cdot a_{Th^{4+}_i} \cdot \bar{C}_{ТАМАН_i}^2 \cdot e^{[1,76 \cdot (a_{w_i} - 1)]} + \\ & + e^{23} \cdot a_{Th^{4+}_i} \cdot \bar{C}_{\Phi O P_i}^3 \cdot e^{[1,05 \cdot (a_{w_i} - 1)]} \end{aligned} \quad (2)$$

Для подтверждения правильности проведенных расчетов был рассмотрен ряд моделей, включающих соединения другого состава. Для всех предполагаемых соединений, которые включают иное соотношение молекул экстрагентов как в синергетном комплексе, так и в комплексах, образованных индивидуальными экстрагентами, ошибка описания изотермы существенно выше, чем при рассмотрении описанной выше модели. Таким образом, выполненные расчеты согласуются с проведенными ранее исследованиями по составу экстрагируемого смешанного комплекса.

Наряду с экстракцией $Th(IV)$ было проведено термодинамическое описание изотерм экстракции нитратов РЗЭ смесями нитрата МТАА и НФОС. Экстракция сопровождается образованием синергетных комплексов, преимущественно состава $R_4N[Ln(NO_3)_4 \cdot nS]$, где $n=3$ для ТБФ и ДИОМФ и $n=2-3$ для ФОР, в области низких концентраций металлов, и индивидуальных соединений с каждым из экстрагентов состава $(R_4N)_m[Ln(NO_3)_{3+m}]$, где $m=1-3$, и $Ln(NO_3)_4 \cdot nS$, где $n=1-3$, при насыщении органической фазы.

Сопоставление величин констант экстракции различных по составу синергетных комплексов, полученных расчетным путем для различных моделей и различающихся друг от друга не более, чем на 3%, позволило сформулировать концепцию нестехиометрического комплексообразования при экстракции, которая включает описание набора стехиометрических комплексов, находящихся в растворе в различных концентрациях, одной нестехиометрической квазичастицей. В соответствии с определениями, данными для нестехиометрической гидратации, сольватации, нестехиометрический смешанный комплекс можно рассматривать, как квазичастицу,

описывающую свойства ансамбля стехиометрических смешанных комплексов различного состава, находящихся в растворе в динамическом равновесии между собой. Такой подход позволяет достигать адекватного описания изотерм экстракции с использованием меньшего числа термодинамических параметров, описывающих равновесие в многокомпонентной системе. В табл. 2 представлены результаты математического моделирования изотермы экстракции $Du(NO_3)_3$ раствором 0,4М нитрата МТАА + 0,6М ТБФ в толуоле при 25°C с использованием нестехиометрических сольватных чисел.

Таблица 2.

№ п/п	Complex p q ₁ q ₂ v	$Ln(K_T)$	H_1	% ошибки	$\sum_{i=1}^n (Sa_i^{calc} - Sa_i^{exp})$	δ_R^2
1	1(1,47)(2,20)1	9,94499	26,85989	3,68	1,93E-03	2,75E-04
	1(0,81)01	0,36412	-7,72083			
	10(1,20)1	3,34528	1,13364			
2	1(1,47)(2,20)1	10,3117	44,42130	2,38	7,22E-04	1,03E-04
	1101	0,86117	-2,71938			
	1011	4,94944	14,43486			
3	1(1,72)(3,39)1	11,0598	31,59636	1,93	6,53E-04	1,31E-04
	1101	0,91385	-2,84370			
	1011	4,72950	14,02856			

Важным классом смесей экстрагентов являются бинарные экстрагенты, представляющие соли органических кислот и органических оснований. Такие смеси в зависимости от содержания минеральной кислоты могут экстрагировать соли металлов и как бинарные экстрагенты и как синергетные смеси. В работе исследована экстракция соляной, азотной и серной кислот ди-2-этилгексилфосфатом МТАА и проведено математическое моделирование изотерм экстракции в предположении протекания как бинарной, так и синергетной экстракций. Показано, что экстракция минеральных кислот определяется образованием соединений состава $[R_4NOOP(OR')_2 \cdot nH_mAn]$, где $n=1$, $m=1-2$, в области низких равновесных концентраций кислоты в водной и органической фазах, и физическим распределением последующих молекул кислоты. На примере экстракции минеральных кислот ди-2-этилгексилфосфатом МТАА показано различие между бинарной и синергетной экстракцией, а также определены области перехода между этими вариантами экстракции.

1. Степанов С.И., Славинский К.А. Программный комплекс «EXTREQ-2» для математического моделирования

ХИМИЯ ЭКСТРАКЦИИ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ИЗ КАРБОНАТНО-СУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЯМИ МЕТИЛТРИАЛКИЛАММОНИЯ

С.И. Степанов, Е.Ю.Самойлов, А.В.Бояринцев.

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

Chemistry of solvent extraction of W(VI) and Mo(VI) from carbonate and carbonate-sulfide solutions by methyltrialkylammonium (МТАА) salts was investigated using methods of derivative UF-spectroscopy. The distribution of W(VI) and Mo(VI) from carbonate solutions under $\text{pH} > 9$ lead to formation of $(\text{R}_4\text{N})_2\text{WO}_4$ and $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_4$ in organic phase. Under $\text{pH} < 7,5$ in presence of gaseous CO_2 W(VI) extracted as $(\text{R}_4\text{N})_2\text{WO}_4$ and $(\text{R}_4\text{N})_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ or $(\text{R}_4\text{N})_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}$, and Mo(VI) extracted as $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_4$ and $(\text{R}_4\text{N})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, or $(\text{R}_4\text{N})_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. The distribution of W(VI) from carbonate-sulfide solutions in presence of gaseous CO_2 lead to formation of $(\text{R}_4\text{N})_2\text{WO}_4$, $(\text{R}_4\text{N})_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ or $(\text{R}_4\text{N})_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}$ and $(\text{R}_4\text{N})_2\text{WO}_3\text{S}$ in organic phase. From carbonate-sulfide solutions under $\text{pH} < 7,5$ in presence of gaseous CO_2 Mo(VI) extracted as $(\text{R}_4\text{N})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ or $(\text{R}_4\text{N})_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$, $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_n\text{S}_{(4-n)}$, where: $n=0-3$ and as $(\text{R}_4\text{N})_2\text{Mo}_m(\text{O}_n\text{S}_{4-n})_{3m+1}$, $(\text{R}_4\text{N})_2\text{Mo}_m\text{S}_{3m+1}$, where: $m = 2-4$, $n=0-3$. The absorption band in UF-spectra for each extracted forms were detected.

Переработка основного минерального сырья вольфрама – шеелитовых и вольфрамитовых концентратов, проводится в карбонатных растворах на стадии выщелачивания с последующим переходом к растворам минеральных кислот на стадии экстракционного аффинажа. В то же время экстракционный аффинаж вольфрама и молибдена из карбонатных растворов сдерживается малой разработанностью химии процесса и отсутствием промышленной практики его проведения.

Настоящая работа посвящена описанию химии экстракции W(VI) и Mo(VI) из карбонатных и карбонатно-сульфидных растворов солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), в частности солями метилтриалкиламмония (МТАА). Экстракция W(VI) и Mo(VI) из таких растворов может составить основу экстракционного

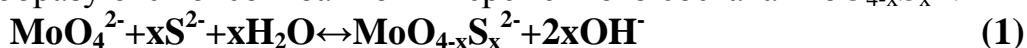
выделения этих металлов из карбонатных растворов выщелачивания без перехода к растворам минеральных кислот.

В качестве экстрагентов использовали карбонат, бикарбонат, сульфид, и оксоптиомолибдат МТАА, полученные из технического метилсульфата МТАА, общей формулы $[(C_7H_{15}-C_9H_{19})_3CH_3N]^+CH_3SO_4^-$. В качестве разбавителя использовали толуол квалификации «х.ч.». Определение Мо(VI) в водных растворах проводили спектрофотометрически, роданидным методом, в том числе при совместном присутствии с W(VI) [1], а W(VI) в виде фосфорновольфраматованадиевой кислоты [2]. Для определения состава экстрагируемых в органическую фазу соединений широко использовали метод производной электронной спектроскопии. УФ-спектры, их первые и вторые производные, водных и органических растворов Мо(VI) и W(VI) записывали на сканирующем спектрофотометре Hewlett Packard марки 8452А. Экстракцию Мо(VI) и W(VI) в трехфазных экстракционных системах жидкость-жидкость-газ (СО₂) проводили в автоклаве под давлением СО₂ 1-7 атм, при $t=20\pm 2^\circ C$, требуемом отношении О:В и времени контакта фаз или при пропускании СО₂ через водно-органическую эмульсию в делительных воронках при $t=20\pm 2^\circ C$.

Исследования, проведенные методом производной УФ-спектроскопии, показали, что в карбонатных растворах с $pH > 9,0$ Мо(VI) присутствует в виде MoO_4^{2-} -анионов (полоса поглощения в УФ-спектре 258 нм). При переходе к бикарбонатным растворам с $pH < 7,5$ наблюдается образование полиядерных соединений Мо(VI), предположительно состава $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (235 нм), и протонированных форм молибдат-иона – $HMoO_4^-$, H_2MoO_4 , $H_3MoO_4^+$ и $H_4MoO_4^{2+}$ (205-208 нм). Полоса поглощения при 208 нм отнесена также к HCO_3^- -аниону, а полоса поглощения при 230 нм к CO_3^{2-} -аниону.

W(VI) в водном карбонатном растворе с $pH > 9,0$ находится в виде WO_4^{2-} -аниона (234 нм). При понижении pH до 6,5, после пропускания СО₂, в растворе образуются полимерные анионы, предположительно состава $W_7O_{24}^{6-}$, $W_{12}O_{42}^{6-}$, полосы при 220-228 нм.

При введении в карбонатные растворы, содержащие Мо(VI), S^{2-} -ионов образуются оксопиоанионы переменного состава $MoO_{4-x}S_x^{2-}$:



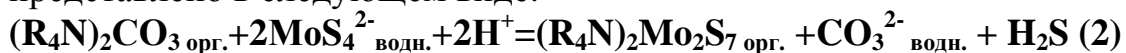
В УФ-спектрах карбонатно-сульфидных растворов при $pH \sim 9,0$ проявляются полосы при 316 нм, 392 нм и 467 нм, отнесенные к $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$ и MoS_4^{2-} анионам, соответственно. При пропускании через растворы СО₂ происходит снижение pH, что

приводит к полимеризации молибдат- и оксотиомолибдат-ионов. В УФ-спектре раствора проявляется полоса при 246 нм, которая была отнесена к образованию полимерных оксотиомолибдатов.

W(VI) в карбонатно-сульфидных водных растворах при pH>9,0, находится преимущественно в форме WO_4^{2-} (238 нм). В карбонатно-сульфидном растворе, содержащем 0,005M W(VI), 1,16M Na_2CO_3 , Na_2S при $W:S^{2-}=1:4$, образование оксотиовольфраматов после введения сульфидирующего агента не происходило после 120 минут выдержки раствора. При насыщении такого раствора CO_2 скорость образования оксотиовольфраматов возрастает и в растворе появляются как низкозамещенные WO_3S^{2-} (244 нм), $WO_2S_2^{2-}$ (264 нм), так и высокозамещенные WOS_3^{2-} (290 нм) оксотиовольфраматы, наряду с полимерными формами вольфраматных анионов.

В смешанных карбонатно-сульфидных растворах Mo(VI) и W(VI) при барботаже CO_2 протекает образование преимущественно оксотиомолибдатов, в то время как W(VI) присутствует преимущественно в виде полимерных форм и WO_3S^{2-} -аниона.

Экстракция Mo(VI) и W(VI) из карбонатных и карбонатно-сульфидных растворов протекает по двум механизмам: анионообменному и полимеризационному [2]. При экстракции 0,193M толуольным раствором карбоната МТАА из раствора, содержащего 0,01M Mo(VI), 0,57 M Na_2CO_3 и Na_2S при $Mo:S^{2-}=1:4$, в автоклаве при $P_{CO_2}=5$ атм, постоянство распределения Mo(VI) достигается за 15-20 минут, а при экстракции Mo(VI) 0,193M толуольным раствором карбоната МТАА из концентрированных по Mo(VI) растворов (до 0,45 M) равновесие устанавливается в течение 3 часов. В органическую фазу экстрагируются все виды анионных форм Mo(VI), присутствующие в исходном водном растворе, образуя соответствующие соли МТАА: полимолибдат МТАА (235 нм), $(R_4N)_2MoO_3S$ (288 нм), $(R_4N)_2MoO_2S_2$ (316 нм), $(R_4N)_2MoOS_3$ (392 нм). В случае протекания полимерных превращений с тетраиомолибдатными анионами уравнение экстракции может быть представлено в следующем виде:



В случае полимеризации оксотиомолибдатов атомы Mo могут быть связаны между собой через кислородный Mo-O-Mo, сульфидный Mo-S-Mo или смешанные Mo-S-Mo-O-Mo мостики. Анализ УФ-спектров органических экстрактов Mo(VI), полученных из концентрированных карбонатно-сульфидных растворов в присутствии CO_2 позволяет определить состав экстрагируемых соединений, как $(R_4N)_2MoO_2S_2$,

$(R_4N)_2MoOS_3$, $(R_4N)_2MoS_4$, а также соль МТАА с одним из смешанных полимерных анионов, например $(R_4N)_2Mo_3OS_9$ (244-246 нм),

При использовании в качестве экстрагентов оксотиомолибдата МТАА и сульфида МТАА экстракция Mo(VI) из разбавленных растворов протекает по механизму анионного обмена с образованием полимолибдатов МТАА, а также оксотиомолибдатов МТАА следующего состава: $(R_4N)_2MoO_2S_2$, $(R_4N)_2MoOS_3$.

Время достижения постоянства распределения W(VI) в органическую фазу при экстракции из раствора, содержащего 0,005 M W(VI), 0,57 M Na_2CO_3 и 0,02 M Na_2S (W:S=1:4), в присутствии CO_2 не превышает 5 минут. Быстрые процессы экстракции свидетельствуют об анионообменном механизме распределения. В то же время, данные УФ-спектроскопии свидетельствуют о протекании медленных процессов установления равновесия между экстрагируемыми формами в органической фазе. По данным производной УФ-спектроскопии в этих условиях экстрагируются WO_4^{2-} (234 нм), WO_3S^{2-} (266-270 нм), $WO_2S_2^{2-}$ (300 нм) и S^{2-} (248-252) - анионы, которые образуют соответствующие соли МТАА. При выдержке органической фазы в присутствии CO_2 протекают реакции полимеризации WO_4^{2-} -анионов и замещения в них кислорода на серу. Экстракция из концентрированных по W(VI) карбонатно-сульфидных растворов в присутствии CO_2 сопровождается распределением в органическую фазу тиозамещенных вольфраматов с образованием соединений состава: $(R_4N)_2WOS_3$, $(R_4N)_2WO_2S_2$ и $(R_4N)_2WO_3S$. В предположении образования поливольфраматов состава $W_7O_{24}^{6-}$, в органической фазе в присутствии CO_2 образуется соль следующего состава $(R_4N)_2W_7O_{24}^{6-}$.

При экстракции Mo(VI) и W(VI) из карбонатно-сульфидных растворов в совместном присутствии и в присутствии CO_2 толуольными растворами карбоната МТАА в УФ-спектрах полученных экстрактов проявляются полосы при: 210 нм - протонированные формы поливольфраматов, 228 нм - поливольфрамат МТАА состава $(R_4N)_6W_{12}O_{42}$, 260 нм - $(R_4N)_2MoO_4$. Полосы поглощения при 270 нм, 290 нм, 316 нм, 390 нм и 480 нм отнесены к оксотиосоединениям W(VI) и Mo(VI): $(R_4N)_2WO_3S$, $(R_4N)_2MoO_3S$, $(R_4N)_2MoO_2S_2$, $(R_4N)_2MoOS_3$ и $(R_4N)_2MoS_4$, соответственно. С увеличением времени проведения процесса доля высокозамещенных оксотиомолибдатов МТАА возрастает, что свидетельствует о протекании процессов замещения кислорода на серу в органической фазе. При использовании в качестве экстрагента

сульфида МТАА проявляется полоса при 248 нм, отнесенная к образованию полимерных оксолиомолибдатов.

Для подтверждения полимеризации оксолиомолибдатов при экстракции из карбонатно-сульфидных растворов в присутствии CO_2 был использован метод насыщения. Экстракцию проводили 0,16 М толуольным раствором сульфида МТАА при $\text{O}:\text{B}=1:20$. После 4 ступеней экстракции содержание Mo(VI) в органической фазе составляло 0,335М. Отмечено образование $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ и MoS_4^{2-} . Полосы при 234 нм, 248 нм и 274 нм отнесены к полимолибдату МТАА, полиоксолиомолибдату МТАА и политиомолибдату МТАА соответственно. Таким образом, полимерные анионы Mo(VI) , имеющие мостиковые связи Mo-O-Mo , характеризуются полосой поглощения при 234 нм, имеющие смешанные связи Mo-O-Mo-S-Mo полосой поглощения при 248 нм, а полимерные анионы, имеющие мостиковые связи Mo-S-Mo , полосой поглощения при 274 нм.

Литература.

1. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена, М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 300 с.
2. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама, М.: Наука, 1976. – 238 с.
3. Степанов С.И., Чекмарёв А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. – 347с.

ПРОЦЕССЫ ЭКСТРАКЦИИ В СИНТЕЗЕ ВИСМУТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

¹Юхин Ю.М., ¹Логутенко О.А., ²Даминова Т.В.,
¹Афоница Л.И., ¹Удалова Т.А.

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Новосибирск, Кутателадзе, 18, Yukhin@solid.nsc.ru*

²*ЗАО «Завод редких металлов»
630005, Новосибирск, ул. Д. Бедного, 55.*

Висмут и его соединения широко используются в технике и медицине. Висмут относится к элементам спутникам. Только 20% висмута получают за счёт переработки висмутовых концентратов, а в основном, он добывается из сульфидных руд. Основной путь увеличения производства висмута и его соединений – это промышленное освоение процесса самостоятельной переработки висмутсодержащих продуктов обогащения свинцовых, медных и

оловянных руд. Получают соединения висмута из металла марки Ви 1, содержание висмута в котором составляет не менее 98%, а синтез основан на осаждении соединений висмута из нитратных растворов. Недостатками существующих технологий получения соединений висмута являются сложность, связанная с предварительным выделением висмута в виде металла, длительность процесса его очистки, образование большого количества промежуточных продуктов, выделение токсичных веществ.

В процессе гидролиза висмута щелочными реагентами степень его извлечения в основной нитрат составляет 90-95%, а «водный» гидролиз при разбавлении нитратных растворов даже в 10-15 раз позволяет извлечь в основной нитрат лишь 55-60% висмута. Вследствие этого, в процессе гидролитической переработки нитратных растворов образуется большой объём маточных и промывных растворов, в 6-12 раз превышающих объём исходного раствора, с содержанием висмута 2-10 г/л. Их переработка по существующей технологии (гидролиз висмута при рН 3-4), с последующим направлением осадка в голову процесса, ведёт к накоплению примесных металлов в технологическом процессе. Данные растворы целесообразно перерабатывать экстракцией, позволяющей наряду с концентрированием висмута, осуществлять эффективную его очистку от сопутствующих примесей. Сравнение экстракционной способности экстрагентов кислого, нейтрального и основного характера показало, что для переработки висмутсодержащих растворов практический интерес представляют диалкилфосфорные и монокарбоновые кислоты.

Методами сдвига равновесия, химического анализа, рентгенографии, электронной, ИК, ЯМР спектроскопии показано, что из слабокислых перхлоратных и нитратных растворов с рН 1-3 висмут экстрагируется ди-2-этилгексилфосфорной, каприловой и стеариновой кислотами в условиях дефицита экстрагента в виде тетрагидроксотетраоксогексависмутного поликатиона. Извлечение висмута в виде оксогидроксо соединений позволяет получать экстракты с высоким соотношением висмута к аниону органической кислоты, а также синтезировать основные соли карбоксилатов висмута с использованием процессов экстракции. Высокая растворимость диалкилфосфата тетрагидроксотетраоксогексависмутата (III) в органических разбавителях открывает новые возможности получения концентрированных по висмуту экстрактов, что позволяет использовать процесс экстракции для извлечения висмута из

растворов гидрометаллургического передела. На стадии экстракции из 0,1-1 М растворов азотной кислоты висмут отделяется от свинца, меди, серебра, цинка, кадмия, кальция, магния, натрия и других металлов до пределов, позволяющих получать соединения висмута высокой чистоты. Преимуществом ди-2-этилгексилфосфорной и каприловой кислот перед экстрагентами других классов является возможность эффективной экстракции висмута из 0,01-1 М растворов HNO_3 и количественной его реэкстракции относительно разбавленными (3-5 М) растворами азотной кислоты. Использование данных экстрагентов позволяет получать насыщенные по висмуту как экстракты, так и реэкстракты с концентрацией висмута порядка 200 г/л.

Показано, что азотнокислые растворы от выщелачивания металлического висмута, висмутистого свинца, шламов и отходов от синтеза оксидных материалов целесообразно перерабатывать по комбинированной схеме: гидролитическое осаждение основной массы висмута (90-95%) при pH 0,8-0,9 и температуре 40-70 °С с последующим извлечением висмута и серебра из маточных и промывных растворов экстракцией, а свинца – осаждением в виде карбоната при pH 8-9. Маточные и промывные растворы содержат 2-5 и 0,1-2 г/л Вi, соответственно. Экстракционная переработка данных растворов с использованием ди-2-этилгексилфосфорной или каприловой кислоты позволяет, наряду с концентрированием висмута, осуществлять эффективную его очистку от сопутствующих металлов с получением соединений висмута высокой чистоты.

Показана возможность экстракционной переработки медно-висмутовых концентратов с получением оксида висмута, минуя стадию выделения металла. При этом извлечение висмута из хлоридсодержащих растворов выщелачивания предложено осуществлять с использованием в качестве экстрагента трибутилфосфата. Из органической фазы висмут может быть реэкстрагирован солянокислыми растворами хлорида аммония или выделен в виде оксида обработкой раствором едкого натра. Последнее упрощает процесс и позволяет эффективно очищать оксид от хлорида аммония.

Рассмотрены варианты получения металлического висмута марки Вi 000 из его соединений, полученных по экстракционной технологии, восстановлением водородом, а также в расплаве едкого натра при 500 °С в присутствии элементарной серы. Прямое извлечение висмута в металл составляет при этом не менее 99,2%.

Показана возможность получения мелкокристаллических порошков металлического висмута при термическом разложении его монокарбоксилатов, полученных в результате экстракции висмута из перхлоратных или нитратных растворов. Продуктом термического разложения оксокаприлата и оксостеарата висмута является порошкообразный металлический висмут сферической формы с размером частиц 0,1-1 мкм.

ЭКСТРАКЦИЯ ВИСМУТА МОНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Удалова Т.А., Логутенко О.А., Юхин Ю.М.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Новосибирск, Кутателадзе, 18, Yukhin@solid.nsc.ru*

Монокарбоксилаты висмута представляют практический интерес для получения мелкодисперсных порошков металлического висмута и его оксида, используемых в синтезе сверхпроводящих, сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических, каталитических и других материалов, а также в синтезе висмутсодержащих лекарственных препаратов. При термическом разложении ряда монокарбоксилатов металлов происходит образование наноразмерных частиц, поэтому данный класс соединений рассматривается как один из наиболее перспективных для их получения.

Гиндиным с сотрудниками [1] изучена экстракция 28 металлов алифатическими монокарбонными кислотами ($R - COOH$) фракции C_7-C_9 . Из полученных данных следует, что висмут наиболее эффективно экстрагируется этими органическими кислотами, а экстракция висмута каприловой кислотой ($C_7H_{15}COOH$) предложена нами для очистки висмута от основных сопутствующих металлов [2]. Таким образом, на стадии синтеза монокарбоксилатов возможна очистка висмута от сопутствующих металлов и получение его соединений высокой чистоты.

Исследована экстракция висмута из растворов хлорной и азотной кислот растворами масляной, капроновой, каприловой, каприновой, лауриновой кислот, а также расплавами миристиновой, пальмитиновой, стеариновой и бегеновой кислот в парафине. Показано, что при концентрации висмута 0,01-1 г/л он экстрагируется в виде соединения $BiR_3 \cdot sHR$, где R – анион органической кислоты. При экстракции висмута каприловой кислотой в гептане

экстрагируемое соединение имеет состав $\text{BiR}_3 \cdot 3\text{HR}$, а логарифм константы экстракции висмута равен -2,8. Из концентрированных по висмуту растворов (5-50 г/л Bi) он экстрагируется монокарбоновыми кислотами в виде сольватированного соединения с полиядерным катионом. Так, в случае каприловой кислоты экстрагируемое соединение имеет состав $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{R}_6 \cdot n\text{HR}$, а при насыщении органической фазы висмутом образуется оксогидроксокаприлат состава $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{R}_6 \text{R} - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}$.

Проведённые исследования по термическому разложению монокарбоксилатов висмута с различной длиной метиленовой цепи в бензиловом спирте свидетельствуют, что продуктом разложения бутирата, каприлата, лаурата, стеарата висмута является порошкообразный металлический висмут с размером частиц 0,1-1 мкм. Синтез порошков металлического висмута перспективен для получения мелкокристаллических порошков его оксида различной модификации. Так, при нагревании порошка металлического висмута до температуры 180-200 °С образуется тетрагональная модификация $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая с повышением температуры прокаливания до 450 °С и выше переходит в моноклинную модификацию $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. При этом размер частиц и сферическая форма исходного порошка сохраняется.

Литература

1. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. М.: Наука. 1984. 144 с.
2. Удалова Т.А., Юхин Ю.М., Ворсина И.А. Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 12. С. 2072.

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ ИЗ МОДЕЛЬНОГО И РЕАЛЬНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА РАСТВОРАМИ ТБФ В ХЛАДАГЕНТЕ HCF-134A

А. Шадрин, В. Камачев, А. Мурзин, Д. Шафиков, А. Дормидонова
ФГУП «НПО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина», С. Петербург,
Россия, shadrin@atom.nw.ru ;

Reprocessing of spent nuclear fuel (SNF) is one of the most perspective methods to reduce the volume of radioactive wastes formed during nuclear power plant (NPP) operation. Hydrometallurgical methods of SNF reprocessing, mainly PUREX-process, lead to fairly large volumes of HLW. Reducing of the HLW volume is the main aim of nonaqueous

processes Super-DIREX (supercritical CO₂, 20 MPa) and RELICT (liquid CO₂, 7 MPa). The ozone-friendly freone HCF-134, supercritical (2.8 MPa) or liquid (1.2 MPa) can be used instead of CO₂ for decreasing of operating pressure.

In 2005 KRI and MCC proposed to use conversion of UO₂ into uranyl nitrate in nitrogen dioxide media for SNF reprocessing and demonstrated the ability of this process. The aim of the presented study was an investigation of actinides recovery from conversion product of simulated and real irradiated SNF by solution of TBP in supercritical and liquid HCF-134a.

The obtained results demonstrated a potential of HCF-134a as a media for SNR reprocessing.

ВВЕДЕНИЕ

Рост потребления электроэнергии и рост цен на органическое топливо делают все более и более актуальным переход к использованию возобновляемых источников энергии. Одним из таких источников является атомная энергия. Однако развитие атомной энергии само по себе, а тем более переход атомной энергетики к воспроизводству ядерного топлива, требует организации крупномасштабной экологически безопасной и экономически приемлемой переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). К настоящему времени наиболее развиты и испытаны в промышленных масштабах гидрометаллургические методы переработки ОЯТ, основанные на PUREX-процессе. К сожалению, использование гидрометаллургических методов переработки ОЯТ, как правило, приводит к образованию больших объемов жидких радиоактивных отходов (РАО). Именно на снижение объемов жидких РАО направлены проводимые в последние годы работы по созданию низкотемпературных маловодных процессов переработки ОЯТ Super-DIREX (Supercritical fluid DIRect EXtraction, Mitsubishi, [1,2]) и РЕЛИКТ (RELICT - от английского REprocessing by LIquid Carbon dioxide Treatment, ФГУП НПО «Радиевый институт» и ФГУП ГХК, [3,4]).

К настоящему времени доказано, что принципиально возможен низкотемпературный безводный процесс переработки оксидного ОЯТ, позволяющий резко сократить объем вторичных жидких РАО. Однако, данный процесс не лишен ряда недостатков, наиболее существенными из которых являются высокое давление (20-30 МПа при использовании СК (сверхкритического) CO₂ и 7 МПа при использовании сжиженного CO₂), и сложность отделения имеющегося

в ОЯТ радиоактивного ^{14}C от CO_2 . Проблема ^{14}C заставляет при оценке возможности использования CO_2 в качестве среды для переработки ОЯТ либо планировать мощность завода <200 т/год, так как в этом случае суммарный выброс ^{14}C не превышает допустимый, или же предусматривать дополнительную высоко-температурную операцию окисления ОЯТ (перевод UO_2 в U_3O_8) во время которой будут удалены ^{14}C , а также радиоактивные тритий и йод.

Оба эти недостатка могут быть преодолены использованием вместо диоксида углерода широко распространенного HFC-134a , который не содержит атомов хлора в молекуле, следовательно, безопасен для озонового слоя ($\text{OOP}=0$), обладает 14-ти летним периодом полураспада в атмосфере).

Целью данной работы была демонстрация возможности использования хладагентов вместо CO_2 в качестве среды для переработки ОЯТ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили с использованием лабораторного комплекса для флюидной экстракции, схема которого приведена на рис. 1.

Для исследования растворения имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 и экстракции актинидов навеску образца помещали в ячейку (5), в баработер (3) помещали ТБФ, а в баработер (4) азотную кислоту. Таким образом, через ячейку (5) пропусклся получаемый с помощью барботеров (3) и (4) раствор аддукта $\text{ТБФ} \cdot n\text{HNO}_3$ во фреоне HFC-134a .

При исследовании экстракции актинидов из плавов – продуктов конверсии в нитраты имитатора или реального ОЯТ в ячейку (5) помещали плав нитратов, а ТБФ помещали в барботер (3). В этом случае в ячейку (5) поступал раствор ТБФ во фреоне HFC-134a . Для работ с плавом – продуктом конверсии реального ОЯТ установка была помещена в тяжелый бокс. При исследовании экстракции актинидов из плавов реального ОЯТ фракционный проботбор был невозможен из-за высокой радиационной нагрузки.

Раствор получаемых в ячейке (5) комплексов актинидов с ТБФ во фреоне HFC-134a направляли в сборник фракций (6) наполненный метанолом. Сборник фракций меняли через каждые 10 мл пропущенного сжиженного фреона HFC-134a . В каждой фракции экстракта определяли содержание азотной кислоты титрованием со щелочью, содержание урана спектрофотометрическим (с Арсеназо III)

и объемным ванадатометрическим методами анализа [5] и содержание введенных в имитатор ОЯТ изотопов радиометрическим методом.

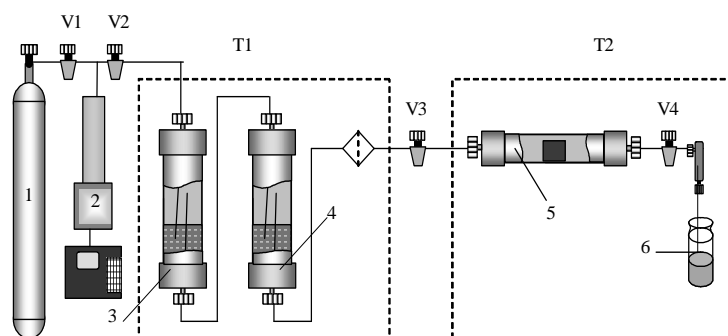


Рис. 1 Установка для экстракции актинидов в среде фреонов

1 - баллон с фреоном; 2 – шприцевой насос; 3 – барботер с ТБФ; 4 – барботер с HNO_3 ;
5 - ячейка; 6 – сборник экстракта, V1-V4 – краны; T1,T2 – термостатируемые зоны

Исследования проводили с облученным ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 53 ГВт·сутки/т и временем выдержки 13 лет, а также с имитатором ОЯТ ВВЭР-1000, состав которого приведен в табл. 1 и соответствует описанному в [6]. Имитатор ОЯТ ВВЭР-1000 готовили из гидроксидов актинидов и продуктов деления, полученных из нитратных растворов осаждением их гидразингидратом. Полученный осадок сушили и вносили в него нитраты бария и стронция и молибдат цезия. Осадок усредняли и прокаливали в токе водорода при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. При синтезе имитатора в него были введены метки ^{137}Cs , ^{152}Eu и ^{241}Am .

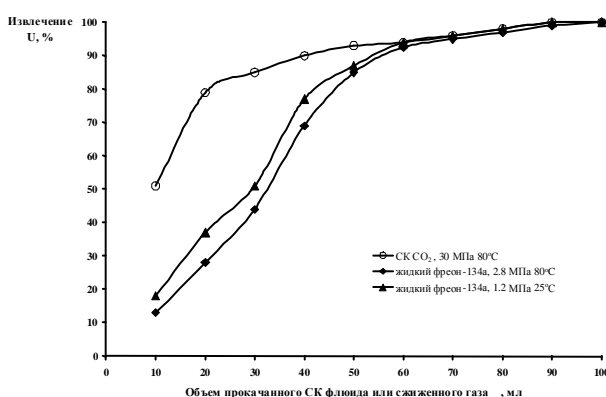
Табл. 1 Состав имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000

Элемент	Содержание элемента в имитаторе, % в пересчете на металл	Элемент	Содержание элемента в имитаторе, % в пересчете на металл
U	95,52	La	0,16
Th или Pu	1,47	Ce	0,03
Cs	0,58	Pr	0,14
Sr	0,15	Nd	0,56
Zr	0,53	Sm	0,11
Mo	0,48	Eu	0,02
Ba	0,25	Сумма	100

Конверсию имитаторов и оксидов индивидуальных актинидов проводили в среде тетраоксида азота (N_2O_4) и воды при температуре $75^\circ C$ в автоклаве. Условия конверсии подробно описаны в [7].

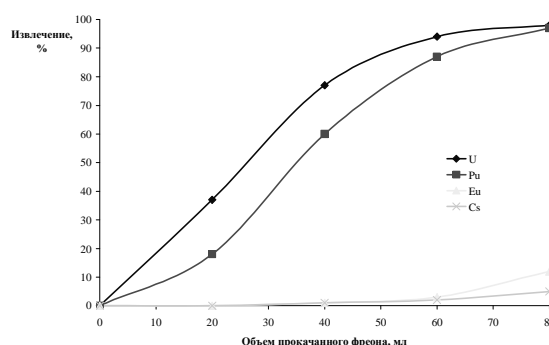
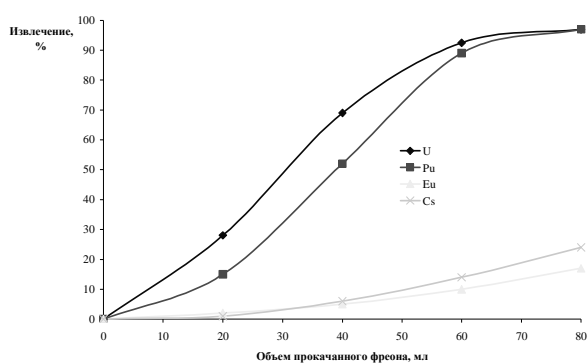
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами была показана возможность растворения диоксида урана в растворах аддукта ТБФ - азотная кислота в сжиженном фреоне HFC-134a [8]. Приведенные на Рис. 2 данные показывают, что растворение диоксида урана протекает в среде фреона HFC-134a при давлении 1.2 МПа почти с той же конечной эффективностью, что и в сверхкритическом диоксиде углерода при давлении 30 МПа.



Не менее эффективно протекает в растворах фреона HFC-134a, содержащего аддукт ТБФ-азотная кислота, и растворение имитатора ОЯТ ВВЭР-1000. Сравнение, приведенных на

Рис. 2 Извлечение урана из его диоксида раствором ТБФ* $nHNO_3$ в СК флюиде или сжиженном газе в зависимости от их прокачанного объема



и Рис. 4 данных, показывает, что при повышенной температуре ($80^\circ C$) при прочих равных условиях, растворение имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 в среде фреона HFC-134a протекает быстрее, чем при нормальной температуре.

Однако для количественного извлечения урана и плутония из имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 в обоих случаях требуется практически одинаковое время и количество аддукта ТБФ-азотная кислота.

Было установлено, что уран и плутоний извлекаются совместно, и значительно эффективнее других элементов только в первые две фракции. Уже к третьей фракции заметно нарастает суммарное извлечение других элементов и, в первую очередь РЗЭ. На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты очистки (K_F) урана от других элементов (

Табл. 2). Необходимо отметить, что при практически 100 % извлечении урана и плутония могут быть достигнуты коэффициенты очистки ~ 10 уже на стадии растворения и экстракции, что в сочетании с сорбционной очисткой экстракта на силикагеле [9], позволяет рассчитывать на достижение коэффициентов очистки 300-3000.

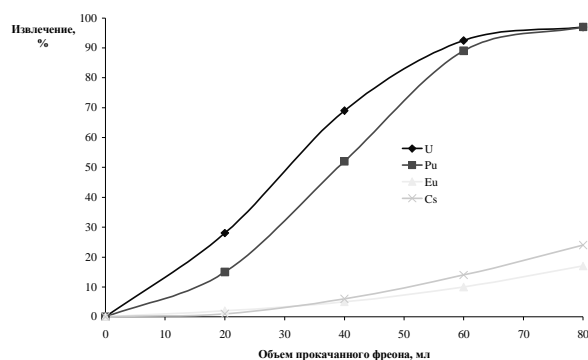


Рис. 3 Выщелачивание элементов из имитатора ОЯТ ВВЭР раствором ТБФ- HNO_3 во фреоне-134а (1,2 МПа, 25°C) в зависимости от объема фреона

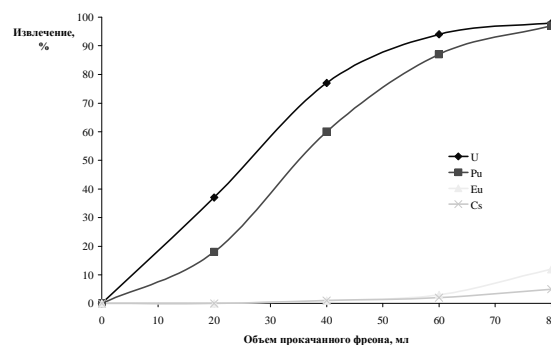


Рис. 4 Выщелачивание элементов из имитатора ОЯТ ВВЭР раствором ТБФ- HNO_3 во фреоне-134а (2,8 МПа, 80°C) в зависимости от объема фреона.

Табл. 2 Коэффициенты очистки U при совместном извлечении U и Pu из имитатора ОЯТ раствором ТБФ- HNO_3 во фреоне HFC-134а

Элемент	Коэффициент очистки урана
фреон-134а (1,2 МПа, 25°C)	
Pu	1,0
Eu	5,7
Cs	4,0
фреон-134а (2,8 МПа, 80°C)	
Pu	1,0
Eu	6,3
Cs	17

Полученные результаты хорошо совпадают с результатами, полученными ранее при растворении имитаторов ОЯТ в сверхкритическом и жидком CO_2 , как нами так и японскими исследователями [Ошибка! Закладка не определена.,Ошибка! Закладка не определена.,10,11].

Другим вариантом использования фреонов может быть извлечение актинидов и плава уранилнитрата и ПД, полученного при конверсии ОЯТ в среде диоксида углерода [12]. Выполненные с использованием имитатора ОЯТ ТР исследования показали перспективность данного подхода [Ошибка! Закладка не определена.]. С использованием продукта конверсии облученного ОЯТ ВВЭР 1000 было показано, что после пропускания через плава 100 мл раствора 18 % об. ТБФ в сжиженном фреоне HFC-134a (80 °C, 2,8 МПа) из плава ($m=1,5$ г) практически количественно были извлечены уран и плутоний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование растворов аддукта ТБФ - азотная кислота в сжиженном фреоне HFC-134a (1,2 МПа, 25°C), позволяет проводить выщелачивание урана, с той же конечной эффективностью, что и в сверхкритическом диоксиде углерода при давлении 30 МПа. Отмечено, что при практически полном извлечении урана и плутония могут быть достигнуты коэффициенты очистки ~ 10 на стадии растворения и экстракции, а комбинирование данных процессов с сорбционной очисткой экстракта на силикагеле, позволяет рассчитывать на достижение коэффициентов очистки 300 - 3000.

Рассмотрен вариант выщелачивания актинидов раствором ТБФ в сжиженном хладагенте из предварительно окисленного высокотемпературным способом ОЯТ. Было показано, что растворы ТБФ (18 % об.) в сжиженном HFC-134a (2,8 МПа, 80 °C) в объеме 100 мл позволяют практически количественно извлекать уран и плутоний из плава массой 1,5 г (продукта конверсии облученного ОЯТ ВВЭР-1000).

Таким образом, с использованием HFC-134a продемонстрирована возможность использования хладагентов, в качестве среды для переработки ОЯТ. Замена диоксида углерода фреоном HFC-134a позволит решить проблему, связанную с высоким рабочим давлением процесса разрабатываемой технологии переработки ОЯТ в сжиженных газах, а также проблему, связанную с наличием в ОЯТ ^{14}C , при сохранении эффективности процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Y. Enokida, International conference SuperGreen 2002, 2-8 November 2002, Kyung Hee University, Korea, Proceedings, 2002, p. 35
2. T. Shimada, S. Ogumo, N. Ishihara and etc., J. of Nucl. Sci. and Tech., Suppl. 3, November 2002, p. 757
3. A. Shadrin, A. Murzin, V. Babain et. al., 7th Italian Conference and 9th Meeting on Supercritical Fluids, June 13-16 2004, Trieste, Italy, Abstracts, 2004, p. 52 (full text on CD, Ts-2).
4. A. Shadrin, A. Murzin, V. Romanovsky et. al., Proceedings of GLOBAL 2005, Tsukuba, Japan, Oct 9-13, 2005, Paper No. 12
5. В.К. Макаров, А.В. Виноградов, С.В. Елисон и др. Уран, методы его определения. М.:Госатомиздат, 1960, с.163
6. В.М. Колабашкин, П.М. Рубцов, П.А. Ружанский, И.Д. Сидоренко, Радиационные характеристики облученного ядерного топлива, Справочник, М: Энергоатомиздат, 1983б 384 стр.
7. A. Shadrin, A. Murzin, V. Romanovsky et al., Proceedings of GLOBAL 2005, Tsukuba, Japan, Oct 9-13, 2005, Paper No. 128.Глобал
8. A. Shadrin , V. Kamachev, A. Murzin, D. Shafikov, J. of Supercritical Fluids 42 (2007) 347–350
9. D. Shafikov, V. Kamachev, A. Murzin, V. Babain, A. Shadrin, , Radiochim. Acta 94 (2006), p. 87-90
10. T. Shimada, S. Oguma, K. Sawada, et. al., , Analytical Sci., 2006, Vol. 22, p. 1387-1391.
11. Куляко Ю., Шадрин А., Мясоедов Б., Российский химический журнал, 2005, В.49, №2, с.97.
12. Y.A. Revenko E.G. , Kudrvtzev, A.Y. Shadrin et. all, “Conversion of actinide onides into nitrates”, RF Patent, № 2005131461/06, 10.10.2005, ВI 8 (2007) (in Russian).

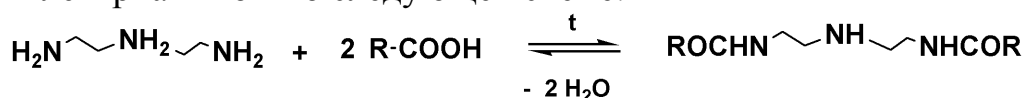
ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛЛИЯ БИС-АЦИЛИРОВАННЫМ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ

Никонов А.О., Бондарева С.О., Муринов Ю.И.
*Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук,
Российская Федерация, 450054 Уфа, просп. Октября, 71
E-mail: aoniko@bk.ru*

The extraction of gallium from aqueous solutions of hydrochloric acid by acilated diethylene triamine is studied. Gallium is extracted with high performance from 6 M hydrochloric acid solutions. The complexation of the gallium (III) ion with amine group of the ligand has been confirmed by IR spectroscopy.

Исследована экстракция галлия (III) раствором *бис*-ацилированного диэтилентриамин в толуоле из водных солянокислых растворов.

Синтез *бис*-ацилированного диэтилентриамин проводили путем конденсации α, α' -разветвленных карбоновых кислот с диэтилентриамином по следующей схеме:



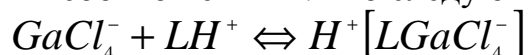
Предварительно было исследовано влияние времени контакта фаз на извлечение галлия из растворов соляной кислоты концентрацией 2-7 моль/л. В исследуемых растворах экстракционное равновесие устанавливается при времени, не превышающем две минуты.

Установлено, что степень извлечения галлия из солянокислых растворов достигает максимума при концентрации HCl порядка 6 моль/л. Из солянокислых растворов с концентрацией HCl порядка 2 моль/л галлий в органическую фазу не извлекается, поэтому эти растворы, насыщенные сульфатом натрия, использовались для реэкстракции.

В кислых растворах (порядка 6 моль/л) галлий присутствует и виде хлоргаллиевой кислоты HGaCl_4 , которая диссоциирует образуя анион GaCl_4^- . Экстракция, таким образом, протекает по анионообменному механизму и ее степень зависит от доли нахождения ионов галлия в форме GaCl_4^- .

Методом ИК-спектроскопии установлено, что галлий экстрагируется в виде тетрахлорида галлия (наличие полос поглощения при 375 и 385 cm^{-1} в ИК-спектрах комплекса галлия и *бис*-ацилированного диэтилентриамин).

Определено, что галлий экстрагируется *бис*-ацилированным диэтилентриамином в соотношении 1:1 по следующей схеме:



Константа экстракции составила 82 ± 36 .

EXTRACTION OF NONFERROUS METALS WITH 1, 2-DISUBSTITUTED IMIDAZOLINES

Bondareva S. O., Murinov Yu. I.

Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences, 71 prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation

Fax: +7 (347 2) 35 6066. E-mail: irkonk@anrb.ru

1,2-Disubstituted imidazolines (DIs) are the basis for manufacturing of cation-active and ampholytic surfactants. DIs are nontoxic biodegradable, as a rule, and possess high thermal stability, detergency and wetting ability. However, the extraction abilities of DIs have not been studied yet [1].

DIs were synthesized by condensation reaction of a narrow C₁₀-C₁₄ fraction of α,α' -branched synthetic fatty acids with diethylenetriamine or triethylenetetramine:



DIs are viscous brown liquids, well soluble in alcohols, aromatic hydrocarbons, and chloroform (0.4–1 mol/L) and moderately soluble in saturated hydrocarbons (<0.2 mol/L). The reagents obtained were identified by the intense band of the imidazoline ring (1600–1610 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{N})$) and the strong amide I (1628 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{O})$) and amide II (1516 cm⁻¹, $\delta(\text{NH})$) bands in the IR spectra. The intense absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ band (43600 cm⁻¹, $\lg \epsilon \sim 3.5$) corresponds to the transition of the C=N bond in the heterocycle.

The extraction equilibrium was acquired rapidly (after 45–60 s); therefore, the phase contact time was set equal to 2 min. Phase separation occurred immediately after stirring was stopped.

The diluents used were grade, toluene, and pure for analysis grade *n*-octanol. *n*-Octanol (15 vol %) was added to the extraction system to inhibit the appearance of a third phase.

The DI distribution between the organic and aqueous phases was studied: a fixed volume of DI solution of a known concentration was contacted with the equal volume of 5.0 M HCl (fig. 1). An increase in the length of the branched alkyl radical significantly suppresses the transfer of DIs to the aqueous phase [1]. The initial part in the curves can be attributed to the presence of some amounts of more soluble nonacylated imidazolines and of lower-molecular-weight homologues. After a few washings, the

concentrations of DIs remained unchanged: no transfer of reagents to the aqueous phase was observed.

The kinetics of hydrolysis of reagent I was studied in 2.5 M H₂SO₄ and NaOH solutions (pH_{eq.} = 11.0) as well. The conversion of I was 0 % in 2.5 M H₂SO₄ and ~60% in NaOH solution (60 °C, 8 hours). So DIs are stable against acid hydrolysis and moderately stable against base hydrolysis.

Previously we have reported the order of the nitrogen atoms protonation in the DIs [2]. The protonation constants of DIs were determined by potentiometric titration (60% isopropanol, 0.5 M NaClO₄): lg K₁ 10.95±0.05 (I); lg K₁ 10.76±0.05; lg K₂ 7.1±0.1(II). Therefore in the range of 0.1–7.0 M HCl media both extractants are protonated at the tertiary nitrogen atom of the imidazoline ring and the secondary nitrogen atom is also protonated in II. Neither amide nitrogen atoms, nor the sp²-hybridized nitrogen atoms of the ring are protonated under these conditions.

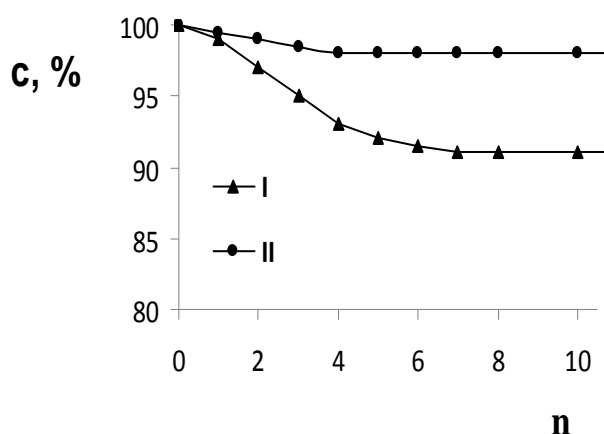


Fig. 1. Distribution of 1,2-disubstituted imidazolines between the organic phase and 5 M HCl. Initial concentration of the reagent in the organic phase 0.07 M (corresponds to 100%), diluent 15% octanol in toluene. (c) Concentration of the reagent in the organic phase and (n) number of washing runs

The extraction of nonferrous metals (NFMs) in aqueous solutions with organic phases of 0.07 M reagents I and II in 15% octanol in toluene, was examined at different acidities (0.2–7.0 M); results for I are shown in Fig. 2.

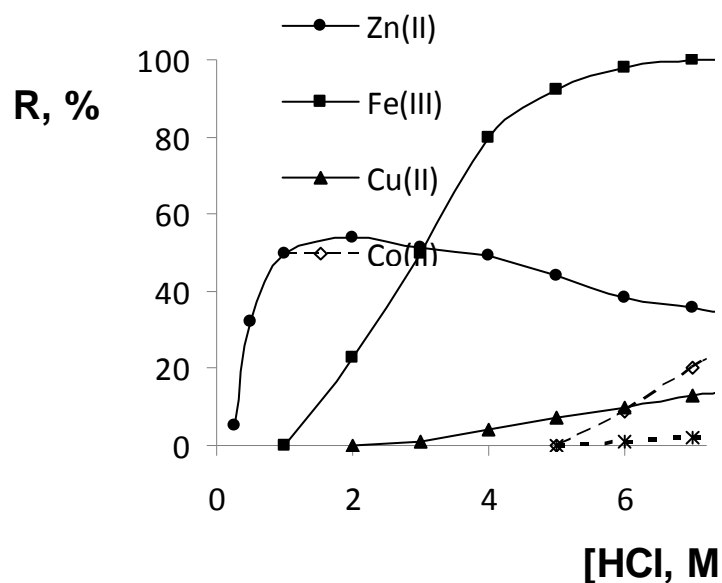


Fig. 2. Extraction of nonferrous metals by reagent I vs. the HCl concentration. DI concentration: 0.07 mol/L (15% octanol in toluene); starting metal concentrations in the aqueous solution: 0.04 mol/L

The extraction of NFMs decreases in the same order for reagent II: Zn(II) > Fe(III) > Cu(II) > Co(II) > Mn(II) > Ni(II).

NFMs are totally stripped by dilute sulfuric acid (0.1-2 M) in 1-2 steps.

Therefore 1,2-disubstituted imidazolines show promise as extractants for NFMs recovery from hydrochloric acid solutions. These reagents are virtually insoluble in the aqueous phase, demonstrate no tendency toward formation of emulsions, are stable against acid hydrolysis, and extraction systems with them relatively rapidly settle. NFMs can be quantitatively stripped with dilute sulfuric acid. At low HCl concentrations and total chloride concentrations in the aqueous phase ≤ 1 M, DIs are selective for zinc (II).

REFERENCES

1. Bondareva, S.O., Murinov, Yu.I., and Lisitskii, V.V., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 49, No. 8, 2004, pp. 1288–1290.
2. Bondareva, S.O., Murinov, Yu.I., and Lisitskii, V.V. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, Vol. 49, No. 12, pp. 2007–2012, December, 2000

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №6 ОХНМ РАН.

COPPER RECOVERY FROM AMMONIAC SOLUTIONS WITH BIS-ACYLATED PENTAETHYLENEHEXAMINE

Bondareva S. O., Murinov Yu. I.

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of
Sciences, 71 prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation*

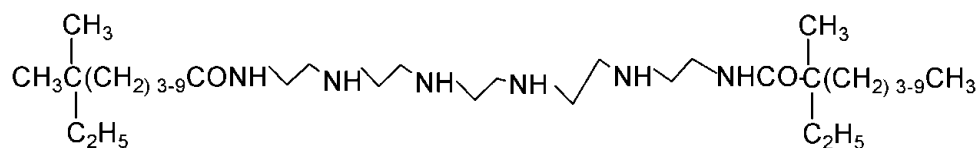
Fax: +7 (347 2) 35 6066. E-mail: irkonk@anrb.ru

Metals' recycling remains an important industrial activity for both economic and environmental reasons. The recovery of copper from waste waters etching process is advantageous due to the economic value of the copper and to the effluent recycling possibilities the removal of copper presents.

Copper extractants are as a rule oximes: the basic extractants that are used either alone, or in blends of extractants (aldoxime and ketoxime mixtures), or modified extractants. On the other hand, precipitation techniques are often used for the removal of copper from concentrated solutions, so ~ 0.01 M of copper remains in ammoniac waste waters. This concentration is too low for profitable applications of rather expensive extractants.

Bisacylated polyethylenepolyamines have been synthesized in our institute and proposed for use in the extraction of nonferrous metals from ammoniac, sulfate, and hydrochloric solutions [ref.]. In this study copper extraction using bisacylated pentaethylenehexamine (BAP) from aqueous ammoniac/ammonium chloride solutions has been investigated.

BAP was synthesized by the condensation of distilled pentaethylenehexamine (60°C/2 mm Hg) and a narrow fraction of synthetic α,α' -branched fatty carboxylic acids $\sim C_{12,14}$:



BAP is a highly viscous liquid, MM ~ 650. It is well soluble in alcohols, aromatic hydrocarbons, and chloroform (0.1--0.5 mol/L).

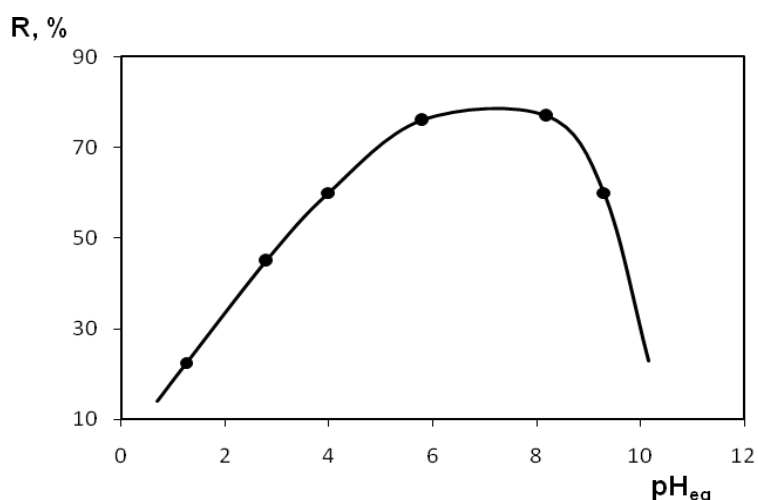
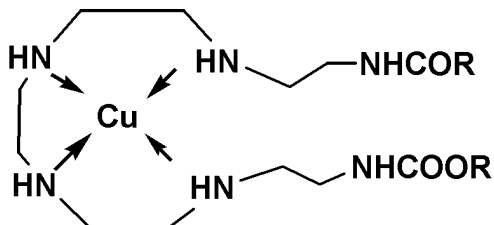


Fig. 1. The effect of pH on copper extraction. BAP concentration: 0.05 mol/L (15% octanol in toluene); aqueous solution: copper concentration 3 g/L, $\text{NH}_4\text{Cl} = 3 \text{ M}$

The diluents used were grade, toluene, and pure for analysis grade n-octanol. n-Octanol (15% v/v) was added to the extraction system to inhibit the appearance of a third phase.

The extraction equilibrium was acquired rapidly (after 2–3 minutes); therefore, the phase contact time was set equal to 5 min. Phase separation occurred in 30–60 minutes after stirring was stopped. The presence of ammonium chloride in the aqueous phase facilitates the phase separation and has only a small effect on copper extraction. The effect of pH on copper extraction has been demonstrated in fig. 1.

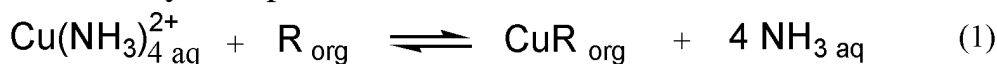
Then copper was extracted with BAP from an aqueous solution of 7.6 g/L CuSO_4 and 1 M Na_2SO_4 (without any ammonia). With the goal of finding the composition of the copper extraction complexes in the organic phase, the electronic absorption spectra for all extracts were recorded. All the extracts exhibit the same single broad band with a poorly resolved structure: $\nu \sim 15160 \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon \sim 175$. So BAP extracts copper in the same form from ammoniac/ammonium chloride media and sulphate media as well:



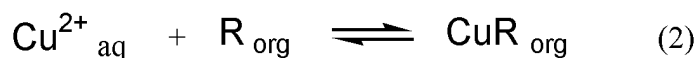
The slope method was employed to determine the ratio of the starting extractant concentration to the copper concentration in the organic phase. For the log–log plots $\log D - \log C_L$ in the range of the BAP

concentrations from 0.005 to 0.1 mol/L for copper (II), the slopes are 1; so copper is extracted in the monosolvate form in the pH range of 2–10. Copper extraction isotherms obtained for aqueous solution (1) of 7.6 g/L CuSO₄ and 1 M Na₂SO₄ and (2) of 3 g/L Cu, 1M NH₃, 3 M NH₄Cl confirm the dependence of copper extraction on extractant concentration.

Based on our data, in the extraction systems studied copper is extracted according to the coordination mechanism. The extraction equilibrium may be represented as



for ammoniac solutions or



for solutions without any ammonia.

The effect of temperature on copper extraction has been studied in the range 15–60 °C. The results obtained show that there is no influence of temperature on copper extraction from ammoniac solutions using BAP within the present experimental conditions.

Copper is totally stripped by dilute sulfuric acid (0.1-2 M) in 1-2 steps, 5 min of contact time. To minimize the loss factor dilute sulfuric acid (1%) saturated with Na₂SO₄ is more preferable for stripping.

The kinetics of hydrolysis of BAP (60 °C, 8 hours) was studied in 2.5 M H₂SO₄ and NaOH solutions (pH_{eq.} = 11.0) as well: this reagent is stable against acid and base hydrolysis.

Therefore BAP shows promise as extractant for copper recovering from ammoniac solutions:

- the loading capacity of BAP exceeds that for LIX 973N and LIX 84-I;
- BAP is stable against acid and base hydrolysis;
- BAP is easy to synthesize;
- copper is efficiently stripped by dilute H₂SO₄.

At the same time, the extractant has the following weakness: the increase of ammonia concentration in the aqueous phase decreases the effectiveness of copper extraction significantly.

REFERENCE

Bondareva, S.O., Murinov, Yu.I., and Lisitskii, V.V., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 49, No. 10, 2004, pp. 1746–1749

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №6 ОХНМ РАН.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Бондарева С. О., Муринов Ю. И.

*Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук,
Российская Федерация, 450054 Уфа, просп. Октября, 71.
E-mail: irkonk@anrb.ru*

The extraction of zinc(II), iron(III) and iron(II) with solutions of bis-acylated diethylenetriamine (BAD) from hydrochloric acid solutions is studied. Iron(II) is not extracted and iron(III) is slightly extracted by the considered extractant from 2-3 M HCl. So BAD is applied successfully to separate zinc(II) from iron(II) and iron(III) in the following stages: extraction with 10% BAD(o/w=1:5), scrubbing of loaded extractant with 2 or 3 M HCl to remove iron(III), stripping with 10% sulfuric acid to remove zinc(II) from loaded BAD (w/o=1:1).

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды. Отработанные сточные воды образуются при замене отработанных технологических растворов на свежие, а также при промывке заготовок. Характерной чертой сточных вод гальванических производств является низкая концентрация кислот и высокая концентрация ионов металлов. Так, отработанный цинковый травильный раствор может содержать: Zn(II) 10 – 130 г/л, Fe(II) 25 - 75 г/л, Fe(III) 10 - 20 г/л, соляной кислоты 0.5-2.5 моль/л и хлорид-ионов до 5 моль/л [1]. Извлечение цинка из подобных растворов необходимо с целью его утилизации и исключения загрязнения окружающей среды.

Таблица. Извлечение металлов 3% раствором БАД в толуоле в зависимости от концентрации хлорид-иона, исходная концентрация металлов ~ 0.07 моль/л

Металл	Содержание металла в экстракте, моль/л			
	[HCl] + [Cl ⁻]=1.2 М	2 М	3 М	4 М
Zn(II)	0.0130	0.0210	0.0215	0.0220
Fe(II)	-	0	0	0.0021
Fe(III)	-	0	0.0013	0.0183

Нами синтезирован экстрагент – бис-ацилированный диэтиленetriамин (БАД) – который представляется достаточно перспективным для решения подобной задачи. В солянокислых средах

БАД не подвержен гидролизу, практически не переходит в водную фазу, в интервале концентраций соляной кислоты 1-3 моль/л селективен по отношению к цинку (таблица).

Исходя из представленных данных, цинк можно отделить от железа на стадии отмывки 2-3 молярной соляной кислотой. Была проведена экстракция цинка из модельного раствора 10% раствором БАД в толуоле (о/в=1:5) с последующей трехкратной отмывкой 2 М или 3М растворами соляной кислоты и реэкстракцией 10% серной кислотой (о/в=1:1). Состав реэкстрактов: цинк 2.5 г/л, железо – до 0.15г (3 М HCl); цинк 2.2 г/л, железо ~ 0 г/л (2 М HCl).

Литература

1. Cierpiszewski R., Miesiąc I., Regel-Rosocka M., et al., *Removal of Zinc(II) from Spent Hydrochloric Acid Solutions from Zinc Hot Galvanizing Plants*, Ind. Chem. Eng. Res., 2002, Vol. 41, pp. 598-603

УДАЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА, МЕДИ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Бондарева С. О., Муринов Ю. И.

Институт органической химии Уфимского научного центра

Российской академии наук,

Российская Федерация, 450054 Уфа, просп. Октября, 71.

E-mail: irkonk@anrb.ru

bis-Acylated diethylenetriamine (BAD) may be recommended for removing impurities of zinc, iron and copper from chloride or hydrochloric acid solutions. BAD is virtually insoluble in the aqueous phase, demonstrates no tendency toward formation of emulsions, is stable against acid hydrolysis. Nonferrous metals are efficiently stripped with dilute sulfuric acid. The extraction of nonferrous metals decreases in the order Zn(II) > Fe(III) > Cu(II) > Co(II) > Mn(II) > Ni(II).

При гидрохлоридной переработке никелевых и кобальтовых концентратов получают растворы, содержащие кроме основных компонентов примеси цветных металлов и железа. Для предварительной экстракционной очистки хлоридных растворов можно предложить *бис*-ацилированный диэтиленetriамин (БАД), синтезированный в нашем институте. Синтез БАД не сложен, а исходные реагенты производятся в промышленных масштабах. В солянокислых средах БАД не подвержен гидролизу, практически не

переходит в водную фазу, не склонен к образованию эмульсий, сравнительно быстро расслаивается, цветные металлы количественно экстрагируются 5-10% раствором серной кислоты за 1-2 ступени. С уменьшением концентрации хлорид-иона в водной фазе до ~0.5 моль/л расслаивание фаз затрудняется, образуется 3 фаза. При повышении концентрации соляной кислоты до ~ 9 моль/л БАД полностью выделяется в третью фазу. В диапазоне кислотности от 0.8-1.0 до 8.0 моль/л получен следующий экстракционный ряд: Zn(II) > Fe(III) > Cu(II) > Co(II) > Mn(II) > Ni(II)

Таблица. Извлечение металлов 5% раствором БАД в толуоле в зависимости от концентрации соляной кислоты, исходная концентрация металлов ~0.3 моль/л

Металл	R, %				
	[HCl]=2 М	[HCl]=3 М	[HCl]=4 М	[HCl]=5 М	[HCl]=6 М
Zn(II)	86	86	85	83	80
Fe(III)	0	20	60	99.5	~ 100
Cu(II)	-	0	8	14	20
Co(II)	-	-	0	1	6

На основании полученных экспериментальных данных БАД можно рекомендовать для очистки хлоридных растворов меди от примесей железа и цинка (оптимальная концентрация хлорид-иона 3-6 моль/л, отмывка экстракта 3 М соляной кислотой) и для очистки хлоридных растворов кобальта или никеля от примесей меди, железа и цинка (оптимальная концентрация хлорид-иона 5-6 моль/л).

SCANDIUM SOLVENT EXTRACTION BY N-(2-HYDROXY-5-NONYLBENZYL)-N-HYDROXYETHYLAMINE (NBEA-1) FROM CHLORIDE SOLUTIONS

Bychenkov D.V., Reznik A.M., Semenov S.A.

*Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology,
86 Vernadskogo prospect, Moscow, Russia 119571.*

Corresponding author email address: Wood-goblin3@yandex.ru

Scandium and its compounds possess a number of the valuable properties which makes them important for a modern science and technicians. Only high cost as consequence of the extreme dispersion and

imperfection of technological schemes of extraction limits wide use of scandium [1].

Scandium is typical dispersed element which does not have own industrial minerals. Therefore in the industry scandium is obtained in the process of complex treatment of scandium-containing raw materials. The quantity of scandium in these materials does not exceed the hundredth and even thousand shares of percent [2, 3].

The method of solvent extraction (SX) is one of the most effective and rather simple methods of extraction, concentration and purification of scandium. SX can be used at any stage of the technological scheme except primary concentration [3].

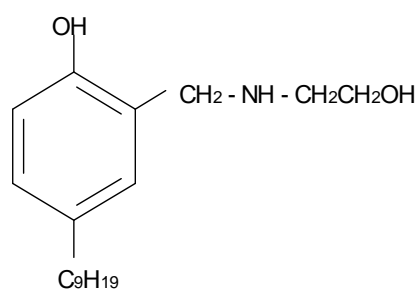


Fig.1. N-(2-hydroxy-5-nonylbenzil)-β-hydroxyethylamine (NBEA-1)

It has been tested more than 50 extractants of various classes for scandium SX. But search the optimum, selective and cheap extractant for scandium SX from aqueous solution still remains an actual problem. The extractants that capable to form chelates are selective ones. Cheapness of these compounds is caused by vast scales of their manufacture. Such compounds are obtained for the various purposes in rubber, paint and varnish industry. Thus these compounds are perspective for scandium SX. We investigated N-(2-hydroxy-5-nonylbenzil)-β-hydroxyethylamine extractant (NBEA-1) for scandium (fig.1).

RESULTS AND DISCUSSION

Determination of optimum conditions of scandium SX

At first we have determined the optimum solvent for extractant. For this purpose the Hildenbrand parameter of NBEA-1 [4] has been calculated (24,36 MPa^{1/2}). For a solvent choice this parameter and solubility of a solvent in aqueous phase were used. It was found that n-octanol is an optimal solvent for NBEA-1 in these conditions.

The reagent NBEA-1 in its structure has hydrophobic and hydrophilic groups. Therefore the influence of the aqueous phase acidity on distribution

NBEA-1 between aqueous and organic phases has been investigated. It was found that at decrease of pH the factor of distribution and degree of extractant extraction decrease i.e. the increase of aqueous phase acidity produces the increase of NBEA-1 solubility. It is possible to explain by protonation of its amino-group entering into the structure of the NBEA-1 molecule. At introduction in this system the salting-out agents the factor of NBEA-1 distribution increase and the extractant solubility in the aqueous phase decrease. The experimental comparison of salting-out agents NaCl and MgCl₂ has been carried out at pH=4,5. This condition results from the fact that at scandium SX already at pH> 4,7 loss scandium in the form of the white sediment on the interphase surface is occurred.

The experiment has shown that scandium SX occurs better at the presence of the salting-out agent MgCl₂ rather than at the presence of NaCl. Besides the salting-out agent improves separation of phases in system. Visual observation has shown that the separation of phases at the presence of salting-out agents occurs much faster. Depending on pH the separation occurs in the time from 5 to 30 minutes. With decrease of pH the separation is occurred slowly. The results of research show that the entering to SX system salting-out agent can be used for the efficiency increase of scandium SX. Thereby we can decrease the extractant losses to a minimum.

The time contacting phases influence on the scandium interphase distribution has been studied as well. It has been found that the carrying out of scandium SX during 30 minutes is enough for achievement of constant values of scandium distribution coefficient in the investigated systems.

Studying of the basic rules of scandium SX

The ratio metal/extractant has been found by a method of equilibrium shift. The dependence $\lg D_{Sc}$ vs. $\lg S_{NBEA-1}$ (S_{NBEA-1} - concentration of free extractant = $C_{NBEA-1}^0 - y_{Sc}$) has been obtained at pH=2.9. The received dependence is a straight line with slope $0,95 \pm 0,2$. It means that a ratio scandium/ NBEA-1 in scandium complex is 1.

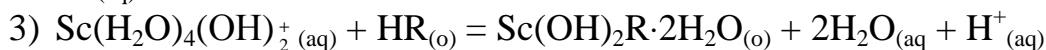
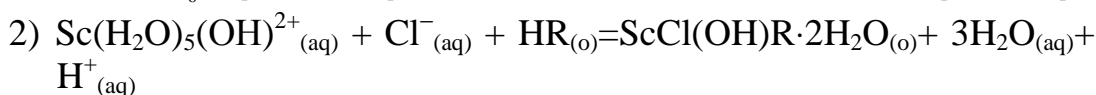
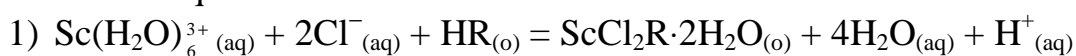
The most typical and important dependence for cations SX by organic compounds having mobile atoms of hydrogen is $\lg D_M$ vs. pH. The dependence $\lg D$ vs. pH at constant equilibrium concentration of the components allows to determine the number of generated hydrogen ions at the SX reaction [6]. The dependence $\lg D_{Sc}$ vs. pH both at presence 2M MgCl₂ and without a salt background has been obtained. In both cases the dependences are the straight lines with slope $1,0 \pm 0,2$. It means that in the reaction of scandium SX one proton is generated. With increase pH the factor of distribution and degree of scandium SX increase too. It is characteristic for SX reactions which occur with proton generation.

Attempt to obtained an SX isotherm has been undertaken. It was not

possible to leave a plateau because at the high concentration of scandium and at the presence of salting-out agent the instability of the aqueous solutions was observed.

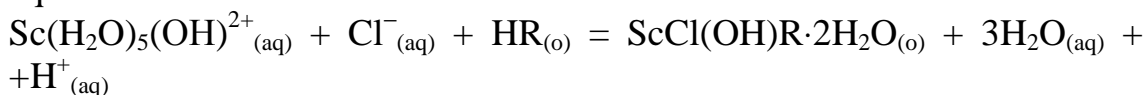
Calculation of scandium equilibrium hydroxoforms in an aqueous solution for the reaction of scandium SX has been carried out. As the data concerning the character of scandium hydrolysis are inconsistent [7], we has calculated the distribution of various hydroxoforms of scandium depending on pH. Then the system of the mathematical equations has been formulated. As result of this system solving the concentration of scandium hydrolyzed forms presented in solution has been found.

From the analyzing of the obtained results 3 possible variants of the scandium SX equations have been considered:



(where HR is NBEA-1).

The effective constants of scandium SX have been calculated. It has allowed to choose the equation which describes the real process. For one of the mentioned equations the constancy of an effective constant of scandium SX is revealed at the change of pH. Resting on the results of calculations and experimental data it was assumed that scandium SX under experimental conditions (pH=4,05÷4,8; $C_{\text{NaCl}}=0$) proceeds on the following equation:



Further perspectivity of use of NBEA-1 has been found out. For this purpose the comparative analysis of the received data with results concerning the extractant phenolic type N - (2-hydroxy-5-nonylbenzil) - β , β -dihydroxyethylamine (NBEA [8]) has been carried out. The extractant NBEA has shown not much better results on scandium SX in comparison with NBEA-1. But as regards solubility in aqueous phase NBEA surpasses NBEA-1. Therefore a large loss of extractant NBEA takes place and time of phases separation increases.

CONCLUSIONS

In this paper the investigation of chemical aspects of scandium SX by NBEA-1 has been carried out. The stoichiometry of scandium SX has been found. Scandium is extracted in the form $\text{ScCl}(\text{OH})\text{R}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The analysis of the obtained data allows us to recommend the extractant NBEA-1 for scandium SX.

REFERENCES

1. Zelikman A.N., Korshunov B.G., The metallurgy of rare metals (Metallurgiya redkih metallov). -M: Metallurgiya, 1991.
2. New in development of a mineral-raw-material base of rare metals.- M.: The Russian Academy of Sciences, IMGRE., 1991.
3. Rare and dispersed elements. Chemistry and technology (Redkie i rasseyannie elementi. Himiya i tehnologiya.). Part.1 Korovin S.S., Zimina G. V, Reznik A.M. Under the editorship of Korovin S.S.-M.: MISiS, 1996.
4. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988.
5. Gurevich M. Z, Stepin B.D., Komissarova L. N. et al. Russ. Journal of Inorganic Chemistry, 1971, vol.16, №1, p.93-98.
6. Zolotov Yu.A. Solvent extraction of intracomplex compounds. (Ekstrakciya vnutricompleksnih soedineniy.) Under the editorship of Alimarin I.P. - M.: Nauka, 1968.
7. Korshunov B.G., Reznik A.M., Semenov S.A. Scandium. (Scandiy) – M: Metallurgiya, 1984.
8. Gladikova L.A., Semenov S.A., Reznik A.M. Russ. Coord. Chemistry, 2002, V.28, № 11, p.851-853.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В ПРОЦЕССАХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ ИЗ СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ ПРЕДПРИЯТИЙ

Цивадзе А.Ю., Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В.,
Сальникова Е.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук.*

119991, г. Москва, Ленинский проспект 31, tsiv@phycr.ac.ru

In Russia there are numbers of the plants using processes of etching, galvanic and other operations. For the given plants the problem of enrichment and allocation of valuable components from waste solutions is actual for the decision of ecological tasks, recycling and a reuse of allocated elements.

The basic components of waste solutions of the listed plants are zinc, nickel, copper, iron, manganese, chromium and others.

Regularities of extraction Fe, Ni, Zn, Cu by carboxylic acids which can be effectively used for enrichment the sums of these elements, allocation Cu and separation Fe both Cu from Zn and Ni are investigated. For separation of Zn and Ni to the greatest degree approaches D2EHPA.

Examples purification of solutions chloride zinc from impurity of iron by carboxylic acids, purification of a chromic acid from iron, separation of mix Cu, Ni, Zn with use of various combinations from counter-current and semi counter-current process are resulted.

В России существует большое число предприятий, использующих процессы травления, гальванические операции, электролитического покрытия металлов, хромирования, никелирования, оцинкования, выделки кож, переработки и утилизации вторичных драгметаллов. Для данных предприятий актуальной является задача концентрирования и выделения ценных компонентов из сбросных растворов в плане решения экологических задач, утилизации и повторного использования выделяемых элементов.

Основными компонентами сбросных растворов перечисленных предприятий являются цинк, никель, медь, железо, марганец, хром и в некоторых случаях свинец, серебро и другие металлы чаще всего в виде сульфатных или хлоридных растворов. В своей работе мы ориентировались на применение:

-нестационарных методов разделения. Эти методы легко вписываются в любую технологическую схему, просты в управлении, и могут быть использованы при решении большого числа задач.

-экстрагентов промышленно доступных в России.

Главной целью наших исследований была разработка типовых экстракционных процессов, пригодных для решения максимального числа практических задач. В качестве нестационарного метода разделения был рассмотрен полупротивоточный процесс разделения. Главные достоинства, этого метода: возможность одновременного получения нескольких веществ в чистом виде; возможность совмещения любых типовых операций в одном каскаде (экстракция, промывка, реэкстракция, извлечение, концентрирование, разделение, избирательная очистка от примесей, конверсия солей и др.); возможность использования требуемого набора сред и экстракционных систем.

На основании проведенного анализа разрабатываемых процессов извлечения, концентрирования и разделения из сбросных растворов были сформулированы следующие требования: величины

коэффициентов разделения элементов, определяющие селективность экстракционной системы, должны быть не ниже 5 – 20; величины коэффициентов распределения, определяющие эффективность экстрагента, должны быть не менее 5; емкость экстрагента, определяющая производительность процесса, а, следовательно, его конкурентоспособность, должна быть не менее 20 – 30 г/л (оптимально 40 – 50 г/л); экстрагенты должны быть доступны в России. Нами были рассмотрены карбоновые кислоты и ди-2-этилгексилортофосфорная кислота (Д-2-ЭГФК).

Исследование закономерностей экстракции Fe, Ni, Zn, Cu этими экстрагентами показало (табл. 1,2), что карбоновые кислоты могут быть эффективно использованы для концентрирования суммы этих элементов, выделения Cu и отделения Fe и Cu от Zn и Ni. Для разделения Zn и Ni в наибольшей степени подходит Д-2-ЭГФК. Подтверждение эффективности применения полупротивоточного экстракционного метода в процессах переработки различных сбросных растворов нами было показано на примере решения трех типовых задач:

1. Очистка растворов хлорида цинка от примесей железа.

С подобной задачей приходится иметь дело при удалении малых количеств железа из растворов хлорида цинка, используемых для флюсования перед спеканием трубок радиаторов на радиаторных заводах.

Таблица 1. Величины коэффициентов распределения и разделения микроколичеств ^{59}Fe , ^{64}Cu , ^{65}Zn , ^{63}Ni в зависимости от pH равновесной водной фазы при экстракции 50% ВИК-2 в додекане.

pH	D_{Fe}	D_{Cu}	$\beta_{\text{Fe/Cu}}$	D_{Zn}	D_{Ni}	$\beta_{\text{Zn/Ni}}$
1,6	1,22	0,11	11,1	-	-	-
1,8	5,5	0,2	19,6	-	-	-
2,0	8,2	0,68	28,6	-	-	-
4,2	-	-	-	0,53	0,25	2,1
4,4	-	-	-	2,1	1,08	1,95
4,6	-	-	-	8,2	4,2	1,95

Объем раствора хлорида цинка $\sim 0,4 \text{ м}^3/\text{сутки}$, концентрация цинка 2,5 г/л, содержание железа не должно превышать $3 \cdot 10^{-3}\%$. По мере использования такого раствора в нем накапливается железо до содержания, превышающего указанный предел. Для использования

этих растворов вновь необходимо избыточное количество железа удалять. Величины коэффициентов разделения железа и цинка при экстракции карбоновыми кислотами более 1000, что позволяет осуществить процесс очистки на 1 -2 ступенях полупротивоточного экстракционного аппарата.

Таблица 2. Величины коэффициентов распределения и разделения цинка и никеля в зависимости от рН равновесной водной фазы при экстракции 1М раствором Д-2-ЭГФК в додекане Исходная концентрация цинка и никеля 5 г/л.

рН	D_{Zn}	D_{Ni}	$\beta_{Zn/Ni}$
1,4	3,1	0,0075	413
1,6	8,1	0,02	405
1,8	25,1	0,061	411
2,0	63	0,15	420

Через две полупротивоточные ступени с неподвижной органической фазой (цинковая соль карбоновой кислоты) пропускали водный раствор $ZnCl_2$ после предварительного экстракционного концентрирования ($[Zn] = 250$ г/л и $[Fe] = 0,25$ г/л). По мере пропуска водного раствора железо вытесняло цинк из органической фазы, а очищенный от железа хлорид цинка выходил в водной фазе. Был пропущен объем раствора хлорида цинка равный 100 объемам экстрагента, залитого в экстрактор. После чего органическую фазу, содержащую в основном железную соль карбоновой кислоты, сливали, регенерировали 6 н HCl, переводили в цинковую форму и вновь возвращали в процесс. Содержание железа в очищенном растворе, определенное по γ -счету ^{59}Fe , составляло 0,0025 г/л, т.е. $<10^{-5}\%$.

2. Очистка хромовой кислоты от железа

Для хромирования различных деталей используется электролит, представляющий собой раствор хромовой кислоты с концентрацией по ангидриду 200 -250 г/л, $[H_2SO_4] = 2 - 2,5$ г/л. По мере использования концентрация железа в растворе возрастает до 10 -12 г/л, после чего раствор становится непригодным для дальнейшего использования. Наиболее эффективным экстрагентом для разделения железа и хромовой кислоты, является Д-2-ЭГФК, так как железо хорошо экстрагируется этим экстрагентом, а хромовая кислота остается в водной фазе (табл.3).

Таблица 3. Коэффициенты распределения и разделения железа и хромовой кислоты при экстракции 50% раствором Д-2-ЭГФК.

Состав водной фазы	D_{Fe}	$D_{H_2CrO_4}$	$\beta_{Fe/Cr}$
2,5 г/л H_2SO_4	>100	0,12	>800
250 г/л H_2CrO_4 , 2,5 г/л H_2SO_4	70,0	0,096	>700
250 г/л H_2CrO_4 , 13,4 г/л Fe, 8,4 г/л Cr(III), 2,5 г/л H_2SO_4	32	0,12	267

После двукратной экстракции при соотношении объемов фаз (органическая к водной) 1:1,5 было извлечено 98,5% железа. При желании степень извлечения железа можно повысить до 99,9%. Очищенная хромовая кислота может быть вновь использована в цикле хромирования.

3. Концентрирование и разделение тройной смеси Cu, Zn, Ni полупротивоточным методом.

Экспериментальная проверка концентрирования и разделения тройной смеси проводилось на реальных растворах указанных элементов после предварительного мембранного концентрирования. Разработанная технологическая схема основана на применении двух экстрагентов: карбоновых кислот и Д-2-ЭГФК. Предварительное концентрирование и отделение меди осуществляется карбоновыми кислотами, а Д-2-ЭГФК – для разделения никеля и цинка.

Результаты однократного концентрирования этих элементов приведены в табл. 4

Таблица 4. Однократное концентрирование сульфатов Cu, Zn и Ni 50% ВИК-II.

Элемент	Концентрация, г/л		
	Исходный раствор	Экстракт	Реэкстракт
Ni	3,0	10,9	54,6
Cu	5,0	14,2	63,9
Zn	3,0	16,6	83,0

Извлечение суммы Cu, Zn и Ni, составило более 99%.

При разделении полученной тройной смеси элементов использовали различные комбинации из противоточных и полупротивоточных методов, основой их были полупротивоточные процессы и сочетание двух экстрагентов – ВИК-II и Д-2-ЭГФК.

В результате разработаны и проверены схемы выделения индивидуальных Cu, Zn, Ni чистотой 99% при извлечении 98-99% и с концентрацией до 1,9 М каждого элемента. Полученные результаты подтвердили высокую эффективность нестационарных методов.

СОВМЕСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ(V) И ВАНАДИЯ(IV) ОДНИМ ЭКСТРАГЕНТОМ

Курбатова Л.Д., Курбатов Д.И.

*Институт химии твердого тела УрО РАН
620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
kurbatova@ihim.uran.ru*

The research into the proposed joint extraction of vanadium in two degrees of oxidation (five and four) by one extracting agent showed that the di-2-ethylhexylphosphoric acid may extract vanadium (V) and vanadium (IV) simultaneously with fairly high distribution coefficients, which are higher by an order of magnitude than the existing distribution coefficients. The mechanism of joint extraction of vanadium (V) and vanadium (IV) by the di-2-ethylhexylphosphoric acid was examined with the use of infrared, electron and EPR spectroscopy. It was shown that the di-2-ethylhexylphosphoric acid extracts vanadium (V) by a hydrate-solvate mechanism, whereas extraction of vanadium (IV) occurs according to a cation-exchange mechanism. Mixed ligand complexes of the vanadium (IV) cation with di-2-ethylhexylphosphoric acid and decavanadium acid anions are formed in the organic phase. The results obtained in the study of joint extraction of vanadium (V) and vanadium (IV) and its mechanism allow us to recommend the di-2-ethylhexylphosphoric acid as an extracting agent of vanadium from industrial solutions, in which vanadium may be in two degrees of oxidation (five and four) simultaneously.

В научной литературе и мировой практике сведения по совместной экстракции ванадия в двух степенях окисления (пять и четыре) одним экстрагентом отсутствуют. Между тем, в технологических растворах, особенно при извлечении ванадия из отходов глиноземного производства и отработанных катализаторов сернокислотного производства, ванадий всегда присутствует в двух степенях окисления – одна преобладающая, основная (например, пять) и вторая сопутствующая (например, четыре) или наоборот. Поэтому в технологии получения чистых соединений ванадия стадии экстракционного извлечения всегда предшествует стадия перевода

ванадия в одну степень окисления. В настоящем сообщении впервые предложен новый, не имеющий аналогов метод экстракционного извлечения ванадия сразу в двух степенях окисления (пять и четыре) одним экстрагентом – ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК). Исследование совместной экстракции ванадия(V) и ванадия(IV) Д2ЭГФК показало, что в разработанных нами условиях предлагаемый экстрагент - ди-2-этилгексилфосфорная кислота - может одновременно извлекать как ванадий(V), так и ванадий(IV) с достаточно высокими коэффициентами распределения, на порядок превышающими существующие. С применением комплекса современных физических и физико-химических методов (инфракрасной, электронной и ЭПР спектроскопии) исследован механизм совместной экстракции ванадия(V) и ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Показано, что при совместной экстракции ванадия в двух степенях окисления ди-2-этилгексилфосфорная кислота экстрагирует ванадий(V) по гидратно-сольватному механизму, а ванадий(IV) – по катионообменному механизму, что подтверждается наличием соответствующих полос в инфракрасных спектрах экстрактов. Меньшее смещение частоты $\nu_{p=0}^{as}$ ($\nu_{p=0}^{as}=1210 \text{ см}^{-1}$) в область низких частот, наблюдаемое в инфракрасном спектре экстракта ванадия(V, IV) по сравнению с частотой $\nu_{p=0}^{as}$ ($\nu_{p=0}^{as}=1200 \text{ см}^{-1}$) в инфракрасном спектре экстракта ванадия(IV) Д2ЭГФК, указывает на понижение прочности связи фосфорильного кислорода с атомом ванадия(IV) и, по – видимому, на замещение одного из лигандов во внутренней координационной сфере ди-2-этилгексилфосфата ванадия(IV) на декаванадат – анион.

Идентификация экстрагируемых комплексов ванадия была проведена на основании электронных спектров экстрактов ванадия(V), ванадия(IV) и ванадия(V, IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. В электронном спектре экстракта ванадия(V, IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой обнаружены четыре полосы поглощения при 24000, 17000, 14500 и 13500 см^{-1} . Сложный характер электронного спектра отражает и сложность механизма экстракции ванадия в двух степенях окисления ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Сопоставление с электронными спектрами экстрактов ванадия(V) и ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой показывает, что обнаруженные в них полосы 24000, 14500 и 13500 см^{-1} , имеют место и в электронном спектре экстракта ванадия в двух степенях окисления. Это является подтверждением сделанного нами ранее вывода о том, что при совместной экстракции ванадия в двух степенях окисления ди-2-этилгексилфосфорная кислота экстрагирует

ванадий(V) по гидратно-сольватному механизму, а ванадий(IV) - по катионообменному механизму экстракции. Полоса 17000 см^{-1} появляется только при совместной экстракции ванадия(V) и ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и обусловлена переходами, возникающими между заполненными и пустыми уровнями d - зоны, уширенной в результате взаимодействия ванадия(V) и ванадия(IV), что подтверждает образование в органической фазе смешаннолигандных комплексов ванадия(IV).

Установлен состав экстрагируемых комплексов ванадия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Определение состава смешаннолигандного комплекса ванадия(IV), образующегося в органической фазе, было проведено на основании данных ЭПР и электронной спектроскопии. Изучение комплексообразования оксокатиона ванадия(IV) с анионами декаванадиевой кислоты позволило установить, что при совместной экстракции ванадия(V) и ванадия(IV) в органической фазе образуется смешаннолигандный комплекс ванадия(IV), в котором катионом является оксокатион ванадия(IV), а анионами – анионы декаванадиевой и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.

Полученные результаты при исследовании совместной экстракции ванадия(V) и ванадия(IV) и ее механизма позволяют рекомендовать ди-2-этилгексилфосфорную кислоту в качестве экстрагента ванадия из промышленных растворов, в которых ванадий может одновременно находиться в двух степенях окисления – пять и четыре.

N',N'-ДИАЛКИЛ (C₄ – C₈) ГИДРАЗИДЫ 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ(VII) И МОЛИБДЕНА(VI)

Т.Д. Батуева, М.И. Дегтев*, А. В. Радусhev, Т.А. Туктарева*,
В.Н. Ваулина

*Пермский Государственный Университет
Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт технической химии,
ул. Королева, 3, Пермь, Россия, 614113 Тел./Факс (342)2378272
E-mail: cheminst@mpm.ru

Extraction of rhenium(VII) and molybdenum(VI) by N',N'-dialkylhydrazides 2-ethylhexane acids from sulphuric and muriatic media

was studied. It was established that extraction proceeds via ionic-exchangeable mechanism. The structure of extracted complexes was determined. Conditions of rhenium(VII) re-extraction from organic phase was investigated.

В последнее время значительно возрос интерес к рению, его сплавам и соединениям в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами, позволяющими создавать материалы, отвечающие высоким требованиям новых технологий. Широко осваивается применение рения и его соединений в качестве катализаторов в химической промышленности. Это обуславливает разработку новых высокоэффективных аналитических методов контроля их содержания в различных объектах, что непосредственно связано с отделением его из сложных смесей, концентрированием и быстрым определением. Одним из перспективных методов разделения и концентрирования является экстракция, которая при сочетании с другими физико-химическими методами даёт возможность быстрого определения концентрации веществ.

Успешное применение экстракции для отделения и концентрирования указанного элемента во многом зависит от создания и изыскания новых селективных и эффективных экстракционных реагентов. В этом аспекте большой интерес представляют алкилзамещённые гидразиды, которые образуют устойчивые комплексы с ионами рения, что открывает новые возможности применения их в экстракционном извлечении и разделении.

В настоящей работе исследовали влияние концентрации серной и хлороводородной кислот в водной фазе на экстракцию рения(VII) N',N' -диалкилгидразидами 2-этилгексановой кислоты, установлен состав экстрагируемых комплексов $[Re] : [H_2L^+]$ в серноокислых и солянокислых средах, изучены условия реэкстракции рения(VII) из органической фазы. Как известно, молибден(VI) является частым спутником рения(VII), поэтому также была изучена его экстракция из кислых растворов N',N' -ди-2-этилгексилгидразидом 2-этилгексановой кислоты (Д-2-ЭГГ-2-ЭГК).

Были изучены условия экстракции ионов рения(VII) растворами N',N'-(дибутил-, гептил-, 2-этилгексил)гидразидов 2-этилгексановой кислоты в керосине. Наибольшая степень извлечения Re(VII) достигается за 5 мин и увеличивается с ростом длины радикала и концентрации экстрагента. Экстракция сопровождается

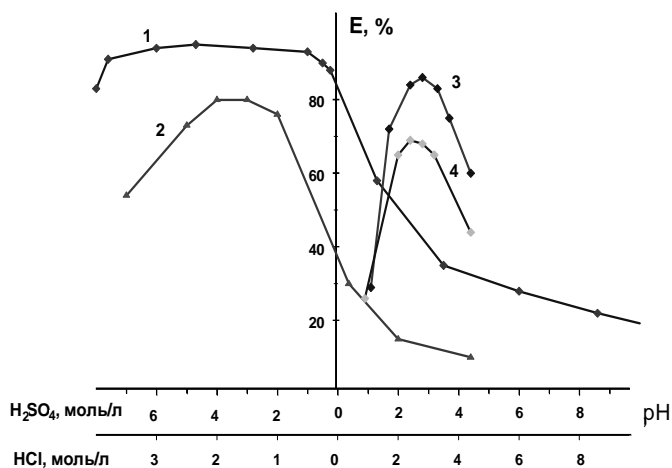


Рис.1. Зависимость степени извлечения Re(VII) (кривые 1, 2) и Mo(VI) (кривые 3, 4) 0,1 моль/л раствором Д-2-ЭГГ-2-ЭГК в керосине от кислотности водной фазы ($pH_{равн}$). $V_o : V_e = 1 : 2$.

образованием третьей фазы, которая исчезает при добавлении (0,04 %) модификатора — 2-этилгексанола. В сернокислых средах экстракция протекает более полно, чем в солянокислых.

Была изучена экстракция Re (VII) протонированной формой Д-2-ЭГГ-2-ЭГК в керосине. Экстракция не зависит от времени встряхивания. Изучение кинетики экстракции показало, что равновесие

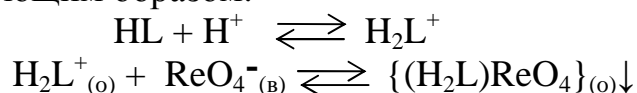
достигается за 1 мин. Наибольшая степень извлечения рения в сернокислых и солянокислых растворах достигается, когда реагент находится полностью в протонированной форме (при $pH < 2$). Третьей фазы не наблюдается во всем диапазоне извлечения металла (растворы не мутнеют, реагент не выпадает в осадок). Наибольшая экстракция ($E = 95\%$) достигается в интервале концентраций H_2SO_4 0,5-7,5 моль/л. При $pH = 2 - 10$ наблюдается снижение извлечения рения с 50 до 16 %. Максимум экстракции в солянокислых средах наблюдается при концентрации HCl от 1 до 2,5 моль/л. Степень извлечения рения(VII) в соляной кислоте меньше, чем в серной.

Состав комплекса определяли методом молярных отношений и кондуктометрическим титрованием. Найдены соотношения $[Re(VII)] : [HL] = 1 : 1$.

При взаимодействии Re(VII) с Д-2-ЭГГ-2-ЭГК в сернокислых и солянокислых средах выявлен и получен комплекс 1:1 брутто-формулы $[(H_2L)ReO_4]$. Комплекс представляет собой смолу белого цвета, нерастворимую в воде, но хорошо растворимую в спирте, хлороформе, четыреххлористом углероде, керосине. $t_{пл} = 58-59\text{ }^\circ C$.

Комплекс состава 1:1 подтвержден результатами элементного анализа. Были сняты ИК-спектры выделенного комплекса рения в серноокислой и солянокислой средах и спектры органического экстракта.

На основании вышеприведенных данных процесс образования осадков комплексов рения с Д-2-ЭГГ-2-ЭГК из кислых сред можно представить следующим образом:



Поскольку N',N'-диал-килгидразиды эффективно экстрагируют Re(VII) из кислых сред, были изучены условия реэкстракции Re(VII) из органической фазы раствором NH₃. Полная реэкстракция Re(VII) протекает в щелочной среде при pH ~ 5 (при содержании NH₃ ~ 1,09 моль/л).

Изучена экстракция молибдена(VI) N',N'-ди-2-этилгексилгидразидом 2-этилгексановой кислоты (рис.1). Установлено, что молибден извлекается в области pH ~ 3. Это можно эффективно использовать для разделения Mo(VI) и Re(VII) при их совместном присутствии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-03-00163-а.

ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) S.N- СОДЕРЖАЩИМ ЭКСТРАГЕНТОМ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И.

Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа

E-mail: hisam@anrb.ru

The extraction of rhodium(III) by 1.3-diamil-2-imidazolition from hydrochloric acid solutions was studied. Optimum conditions for the extraction of rhodium(III) were determined. Rhodium(III) is extracted by inner-sphere substitution mechanism. The composition of the extractant compound is suggested on the bases of electronic, ¹H NMR, and IR spectroscopy and elemental analysis.

Прогресс в области концентрирования и разделения металлов в значительной степени определяется наличием высокоэффективных и

доступных экстрагентов. В последнее время все большее внимание уделяется изучению экстракции благородных металлов азот- и сероазотсодержащими экстрагентами.

Исходя из анализа литературных данных следует, что сведения по эффективному экстракционному извлечению и разделению родия(III) от платиновых металлов практически немногочисленны, также отсутствуют данные по механизму экстракции многими из указанных реагентов.

Данная работа посвящена изучению механизма экстракции родия(III) из солянокислых растворов S,N-содержащим экстрагентом - 1,3-диамил-2-имидазолидинтионом, который впервые синтезирован в Институте органической химии УНЦ РАН, по методике, описанной в работе.

Влияние времени контакта фаз на экстракцию родия(III) из свежеприготовленного раствора родия(III) в 0.5 моль/л HCl показало, что экстракционное равновесие устанавливается за 3 ч (рис.1).

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента распределения родия(III) от концентрации соляной кислоты. Из рисунка следует, что максимальное извлечение иона родия(III) приходится на 0.5 моль/л соляной кислоты. С дальнейшим ростом концентрации кислоты величина коэффициента распределения родия(III) уменьшается, что связано, вероятно, с возрастанием в растворе доли практически не извлекаемых в данных условиях многозарядных хлорокомплексов родия(III).

Для установления состава извлекаемой формы экстракционного комплекса родия(III) с экстрагентом, был записан ЭСП экстракта родия(III), выделенного из 0.5 моль/л HCl. В ЭСП экстракта проявляются слабые полосы поглощения при 27400см^{-1} и 20000см^{-1} . В соответствии с литературными данными эти полосы характерны для мер-конфигурации комплекса состава $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

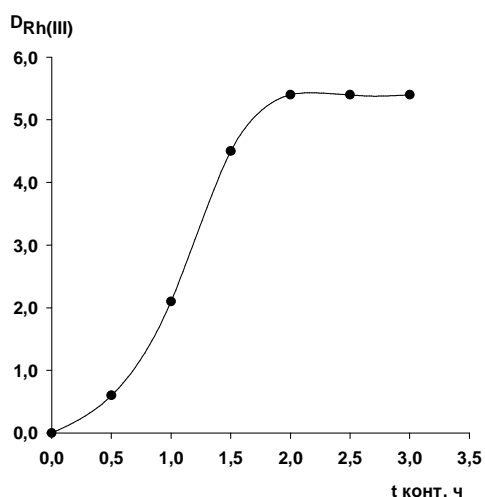


Рис.1 Влияние времени контакта фаз на $D_{\text{Rh(III)}}$.
 $C_{\text{э}} = 0.03$ моль/л,
 $C_{\text{Rh(III)}} = 0.005$ моль/л,
 $C_{\text{HCl}} = 0.5$ моль/л.

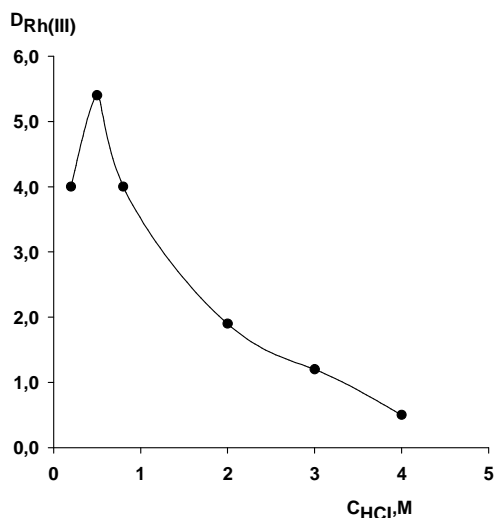
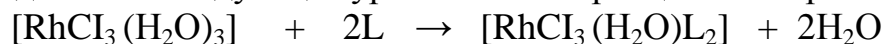


Рис.2 . Влияние концентрации соляной кислоты на $D_{Rh(III)}$.
 $C_{Э}=0.03$ моль/л,
 $C_{Rh(III)}=0.005$ моль/л.

Изучение влияния концентрации ионов водорода, при постоянной ионной силе равной 1 (NaCl + HCl) из 0.5 моль/л солянокислого раствора на $D_{Rh(III)}$, показало на отсутствие их влияния.

Были сняты изотермы экстракции родия(III). Методом сдвига равновесия было оценено количество молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения, которое оказалось равным 2.

На основании совокупности экспериментальных данных нами было предложено следующее уравнение экстракционного равновесия:



Среднее значение концентрационной константы экстракции равно $(3.4 \pm 0.3) \cdot 10^3$.

Для установления донорного атома экстрагента участвующего в координации с ионом родия(III), были записаны спектры ^{13}C . Из сравнения значений химических сдвигов сигналов атомов углерода экстрагента и его экстракционных комплексов с HCl и с родием(III), следует, что наибольшие изменения испытывают сигналы атомов углерода в положениях 2, 3 и 5 (2,69–9.34 м.д.) для комплекса состава $[RhCl_3(H_2O)L_2]$. В комплексе с соляной кислотой ($L \cdot HCl$) наибольшие изменения, испытывают сигналы атомов углерода в этих же положениях (0.20 и 0.13 м.д.) Эти изменения в спектре экстракционного комплекса по сравнению со спектром экстрагента предполагают участие в образовании ЭДА связи между реагентом и ионом родия(III) атома серы имидазолинового кольца.

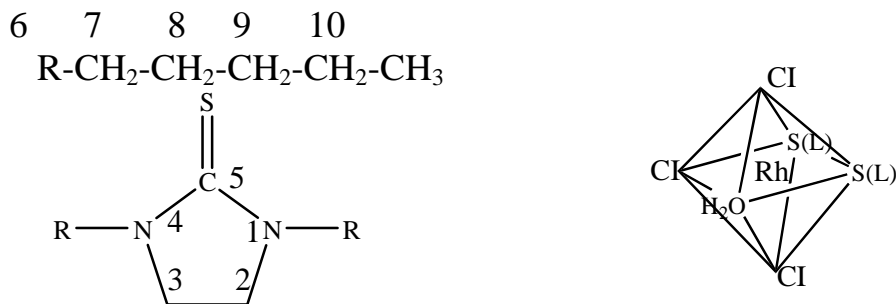


Рис.3 Структурная формула экстрагента и предполагаемое строение экстракционного комплекса родия(III) *mer*-конфигурации.

Для подтверждения состава экстракционного комплекса были зарегистрированы ИК-спектры экстрагента и его экстракционного комплекса с родием(III). Валентные колебания связи $\nu(\text{C}=\text{S})$ проявляются в экстрагенте при 1094 см^{-1} , а в комплексе в виде уширенного сигнала при 1020 см^{-1} . Наблюдаемое смещение $\nu(\text{C}=\text{S})$ на 74 см^{-1} позволяет предположить о координации иона металла с донорным атомом серы экстрагента. В ИК-спектре комплекса $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]$ валентные колебания связи $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ проявляются в виде интенсивных полос поглощения при 388 см^{-1} , 384 см^{-1} и 378 см^{-1} и согласуются с литературными данными по *mer*-конфигурации извлекаемого комплекса состава $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]$.

Таким образом, извлечение родия(III) из раствора HCl с концентрацией 0.5 моль/л и времени контакта фаз равном 3 ч осуществляется по механизму внедрения 2-х молекул экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона родия с координацией по донорному атому серы экстрагента.

ЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ(III) ДИГЕКСИЛСУЛЬФОКСИДОМ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И.

Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа

E-mail: hisam@anrb.ru

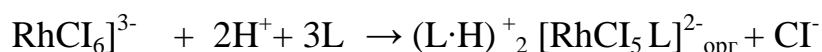
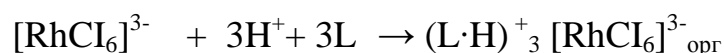
The extraction of rhodium(III) by dihexyl sulfoxide from hydrochloric acid solutions was studied. Optimum conditions of extraction of rhodium(III) were determined. It was found that an ion-association mechanism of rhodium(III) extraction took place in the test extraction systems at the phase contact time 20 min . At the phase contact time was increased, the extraction took place by a mixed mechanism. Two extractant

molecules was incorporated into the inner coordination sphere of the rhodium(III) ion. The composition of the extractant compound is suggested on the bases of electronic, ^1H NMR, and IR spectroscopy and elemental analysis.

В последнее время все большее внимание уделяется изучению экстракции благородных металлов индивидуальными сульфоксидами. Настоящая работа посвящена исследованию экстракции родия(III) дигексилсульфоксидом $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{SO}$ (L) из солянокислых растворов.

На рис. 1 представлено влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения родия (III) между водной и органической фазами. Как видно из рисунка с ростом концентрации соляной кислоты в водной фазе от 4.0 до 5.0 моль/л происходит резкое увеличение извлечения родия(III).

Предварительными опытами было изучено влияние времени контакта фаз на установление экстракционного равновесия при извлечении Rh(III) при комнатной температуре. Было найдено, что для установления экстракционного равновесия требуется время контакта фаз равное 5.0 ч ($\text{C}_{\text{HCl}}=5.0$ моль/л)(рис.2). Однако, следует отметить, что при времени контакта фаз 20-25 мин и 3.0-3.5 ч наблюдается постоянство коэффициентов распределения родия(III), что указывает на извлечение ацидокомплекса родия(III) по ион-ассоциативному механизму и смешанному механизмам соответственно. Интерпретация полос ЭСП экстракта в соответствии с литературными данными позволяет предположить, что экстракция может осуществляется по следующим уравнениям при времени контакта фаз 20 мин и 3 ч соответственно:



При времени контакта фаз 5.0 ч и выше в ЭСП экстракта начинает возрастать интенсивность полосы поглощения при 27300 см^{-1} . Также в ЭСП экстракта наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 25800 (уш. ср.) и 21000 (уш.сл.) см^{-1} . Наблюдаемые изменения в ЭСП указывают на извлечение хлорокомплекса родия(III) cis-конфигурации.

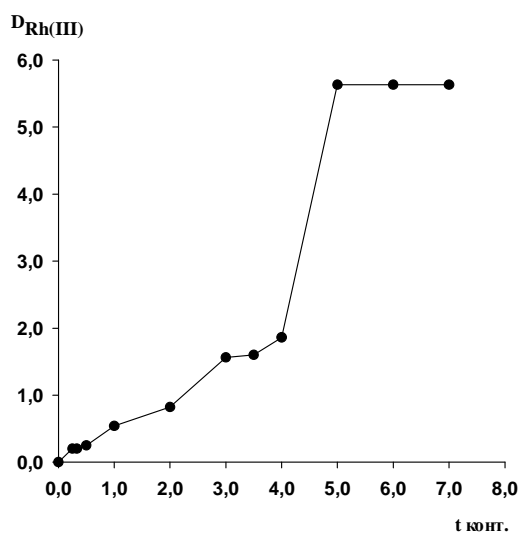


Рис.1. Влияние времени контакта фаз на $D_{Rh(III)}$. $C_{Э}=0.5$ моль/л, $C_{Rh(III)}=0.005$ моль/л, $C_{HCl}=5$ моль/л,

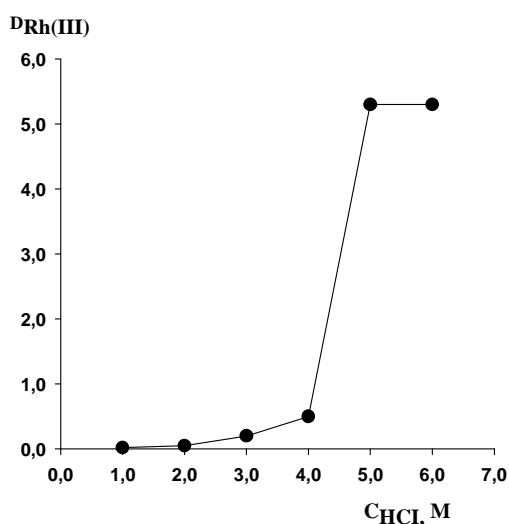


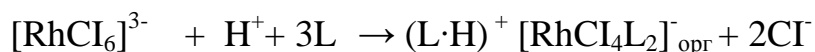
Рис. 2. Влияние концентрации соляной кислоты на $D_{Rh(III)}$. $C_{Э}=0.5$ моль/л, $C_{Rh(III)}=0.005$ моль/л, $t_{конт}=5$ ч.

Было изучено влияние концентрации хлорид-ионов на извлечение родия(III) при $C_{HCl}=5.0$ моль/л и $t_{конт.}=5.0$ ч. Из логарифмической зависимости ($\lg D - \lg Cl$) следует, что в процессе экстракции происходит высвобождение 2 ионов хлора ($tg\alpha = 2.0$). Это связано с внедрением двух молекул экстрагента во внутреннюю координационную сферу ацидокомплекса родия(III).

Для установления механизма экстракции хлорокомплекса родия(III) были сняты изотермы экстракции родия(III) растворами дигексилсульфоксида в п-ксилоле. Методом сдвига равновесия было оценено количество молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения, которое оказалось равным 3.

На основании полученных экспериментальных результатов нами предположено, что первоначально родий (III) извлекается из 5.0 моль/л HCl в форме ионного ассоциата, с дальнейшим внедрением

молекул экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона родия(III):

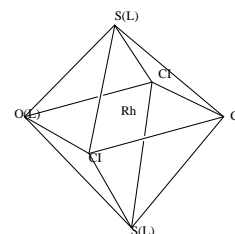


Рассчитанное среднее значение концентрационной константы экстракции родия(III) равно: $0.378 \pm 0.028 \cdot 10^3$.

В состав молекулы экстрагента входят 2 донорных атома: кислород и сера. Для установления донорных центров экстрагента в экстракционном комплексе были записаны спектры ЯМР¹H и ¹³C.

Наблюдаемые изменения в дополнительных химических сдвигах сигналов протонов и сигналов атомов углерода в экстракционном комплексе указывают на различную координацию иона родия(III) к молекуле сульфоксида, как посредством атома серы, так и посредством атома кислорода, что согласуется с литературными данными. Для установления строения извлекаемого комплекса были записаны также и ИК спектры.

На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что первоначально ($\tau = 20$ мин), родий(III) извлекается по ион-ассоциативному механизму, с извлечением ионного ассоциата состава $(\text{L}\cdot\text{H})^+_3 [\text{RhCl}_6]^{3-}_{\text{орг}}$. При времени контакта фаз свыше 20 мин происходит постепенное внедрение молекул экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона металла: $(\text{HL})^+ \cdot [\text{RhCl}_4\text{L}_2]^-$. Электроно-донорно-акцепторная связь осуществляется при координации экстрагента к иону родия(III) через атомы серы и кислорода молекул сульфоксида. Следует отметить, что с дальнейшим ростом времени контакта фаз свыше 5.0 ч возможно внедрение следующей молекулы ДГСО с образованием комплекса следующего строения:



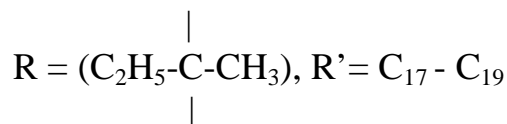
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА ЭКСТРАКЦИЮ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) ПРОИЗВОДНЫМ БИСАЦИЛИРОВАННОГО ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА

Афзалетдинова Н.Г., Рямова Л.М., Муринов Ю.И., Бондарева С.О.
Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа
E-mail: hisam@anrb.ru

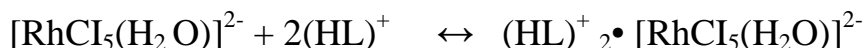
The extraction of rhodium(III) by bisacylated diethylenediamine from hydrochloric acid solutions was studied. Optimum conditions of extraction of rhodium(III) were determined. It was found that an ion-association mechanism of rhodium(III) extraction took place in the test extraction systems at the phase contact time 10 min. At the phase contact time was increased, the extraction took place by a mixed mechanism. One molecule of extractant was incorporated into the inner coordination sphere of the rhodium(III) ion. The composition of the extractant compound is suggested on the bases of electronic, ¹H NMR, and IR spectroscopy and elemental analysis

Настоящая работа посвящена изучению экстракционной способности производного бисацилированного амина по отношению к родию (III) из солянокислых растворов.

В работе применяли бисацилированный диэтиленetriамин синтезированный конденсацией диэтиленetriамина с α-этилгексановой кислотой и узкими фракциями неразветвленных карбоновых кислот следующего состава:



Ход кривой зависимости $D_{Rh(III)}$ от времени контакта фаз, при $C_{HCl}=3$ моль/л, имеет сложный характер. Следует отметить, что на кривой наблюдаются 2 плато для $D_{Rh(III)}$; первое плато - при времени контакта фаз от 2 до 10 мин и второе плато - от 60 до 180 мин., что связано, вероятно, с разным механизмом извлечения родия(III). При времени контакта фаз до 10 мин с учетом протонирования экстрагента по вторичному атому аминного азота реализуется ионообменный механизм экстракции родия(III):



При увеличении времени контакта фаз свыше 1 ч экстракция родия(III) осуществляется по смешанному механизму путем внедрения молекулы экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона родия(III).

Для выбора оптимальных условий извлечения родия(III) реагентом была изучена зависимость экстракции данного металла от концентрации соляной кислоты в водной фазе при времени контакта фаз 2 ч. Из полученных результатов следует, что с ростом концентрации соляной кислоты экстракция иона металла возрастает. Максимальное извлечение родия(III) приходится на 3 моль/л соляной кислоты.

Наиболее подробно была изучена экстракция родия(III) из растворов соляной кислоты с концентрацией 3 моль/л.

Было изучено влияние концентрации хлорид-ионов на извлечение родия (III) из 3.0 моль/л солянокислых растворов. Тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Rh(III)}} - f(p\text{Cl})$, равен 1, Это указывает на высвобождение одного из ионов Cl из внутренней координационной сферы иона родия(III).

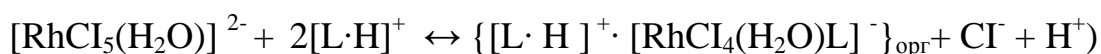
Были сняты электронные спектры поглощения экстракта в толуоле для установления конфигурации извлекаемого соединения. Следует отметить, что при сравнении ЭСП исходного раствора родия(III) в растворе с $C_{\text{HCl}}=3$ моль/л со спектром поглощения экстракта отмечается отличие в спектрах поглощения. При сравнении ЭСП экстракта с литературными данными по ЭСП хлорокомплексов родия(III) различной конфигурации, нами предположена cis-конфигурация извлекаемого комплекса.

Для установления механизма экстракции родия(III), при извлечении его из 3.0 моль/л HCl, данным экстрагентом изучена зависимость коэффициента распределения Rh(III) между водной и органической фазами от концентрации ионов водорода. Из логарифмической зависимости $\lg D = f(\lg[\text{H}^+])$ следует, что с увеличением концентрации ионов водорода коэффициент распределения родия(III) возрастает. Тангенс угла наклона прямой равен -1. Экспериментальные данные подтверждают наше предположение об извлечении родия(III) в заряженной форме $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$.

Были сняты изотермы экстракции родия (III) из 3 моль/л HCl. Методом сдвига равновесия, было оценено количество молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения, которое оказалось равным 2, то есть на один ион родия (III) приходится две молекулы экстрагента.

Нами предположено, что первоначально родий (III) при экстракции из 3 моль/л раствора HCl извлекается в форме ионного ассоциата, с дальнейшим внедрением молекулы экстрагента во

внутреннюю координационную сферу иона, приводящее к понижению заряда иона до -1:



Была рассчитана концентрационная константа экстракции родия(III). (Среднее значение равно $(0.727 \pm 0.065) 10^3$).

Для подтверждения состава и строения экстракционного комплекса были зарегистрированы спектры ЯМР ^{13}C исследуемого реагента и его комплексов с соляной кислотой и с родием (III) состава $(\text{L}\cdot\text{HCl})$ и $(\text{H}\cdot\text{L})^+ \cdot [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$ в дейтерохлороформе.

Из рассмотрения характеристик ЯМР ^{13}C следует, что наибольшие изменения претерпевают сигналы атомов углерода в находящиеся в непосредственной близости от атома азота вторичной аминогруппы. Эти изменения в спектрах комплексов по сравнению со спектром экстрагента и комплекса $\text{L}\cdot\text{HCl}$ подтверждают наше предположение о координации экстрагентов к родию(III) посредством атомов азота вторичной аминогруппы.

Для подтверждения состава и строения экстракционного комплекса были зарегистрированы также и ИК-спектры.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных было установлено, что первоначально (тконт. =10 мин), родий(III) извлекается по ион-ассоциативному механизму с извлечением хлорокомплекса родия(III) состава $(\text{HL})_2^+ \cdot [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. С ростом времени контакта фаз и установлением экстракционного равновесия (тконт. =2ч), происходит внедрение молекулы экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона металла, с образованием, ЭДА связи по вторичному атому аминного азота молекулы экстрагента.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ КАК НЕВОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ В СОЛЬВОМЕТАЛЛУРГИИ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Копкова Е.К., Муждабаева М.А., Щелокова Е.А., Громов П.Б.,
Кадырова Г.И.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального
сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН*

*184209 Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, Академгородок,
дом 26 а, Россия
email:kopkova@chemy.kolasc.net.ru*

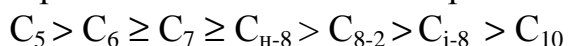
The results of applying the solvometallurgical method in the processing of unconventional rare-metal minerals (perovskite, titanomagnetite) and technogenic products of the copper-nickel process (copper-nickel slag) by using organic solvents (aliphatic alcohols) saturated with mineral acids (HF, HCl). It is shown that by changing the reaction medium (aqueous - to non-aqueous) makes possible increasing the yield of target component passing to the extract, while reducing the acid consumption and the process duration and temperature. The presence of the H_3O^+ ion in the absorption band of the extract IR spectra suggests the hydrate-solvate mechanism of the combined extraction-leaching process.

В связи с общей тенденцией истощения богатых сырьевых ресурсов и вовлечением в переработку бедного, сложного по составу труднообогатимого сырья возникает проблема поиска новых нетрадиционных методов извлечения компонентов из подобного вида продуктов. К числу последних можно отнести проведение процессов в гетерогенной системе «твердое-неводный растворитель» с заменой воды как среды протекания химической реакции на органический реагент (метод сольвометаллургии). При таком подходе возможно воздействовать на твердый продукт органическим растворителем, содержащим минеральную кислоту, и селективно переводить в органическую фазу целевой компонент.

Важным фактором для эффективного осуществления сольвопроцесса является выбор неводного растворителя с оптимальными для конкретной системы свойствами, наиболее значимыми из которых является способность растворителя хорошо экстрагировать минеральные кислоты с получением насыщенных экстрактов. От концентрации кислоты в органическом реагенте, а также от ее способности быстро и полно выделяться при рекстракции будет зависеть общая эффективность химических реакций, протекающих в неводной среде. В этом отношении алифатические спирты, обладающие рядом специфических физико-химических и экстракционных свойств (низкая плотность, вязкость исходных спиртов и насыщенных экстрактов, малая растворимость, химическая устойчивость, высокая сольватирующая способность, склонность к

ассоциации и др.), могут являться одними из перспективных органических соединений для использования в качестве неводных растворителей.

Изучение экстракционной способности высокомолекулярных одноатомных алифатических спиртов ROH (R=C₅-C₁₀) по отношению к наиболее востребованным в гидрометаллургии цветных и редких металлов минеральным кислотам – хлоро- и фтороводородной - показало возможность получения высококонцентрированных экстрактов, содержащих 6-9 моль/л кислоты, что создает благоприятные условия как для вскрытия твердых продуктов, так и для образования экстрагируемых комплексов металлов (рис 1). Экстракционная способность алифатических спиртов по отношению к HCl и HF зависит от строения и структуры спирта и выражается убывающей последовательностью, коррелирующей со структурой и диэлектрической постоянной спиртов:



Изученные минеральные кислоты экстрагируются алифатическими спиртами с невысокими коэффициентами распределения, которые в зависимости от строения спирта изменяются в пределах значений $D = 0.124-0.366$. Максимальная концентрация кислот в алифатических спиртах, характеризующая их емкость, зависит от структуры спирта и составляет для n-пентанола, n-октанола, октанола-2 и изо-октанола, соответственно: 9.02, 6.2, 6.1 и 5.6 моль/л по HCl и для пентанола, гексанола, гептанола, n-октанола, октанола-2, изо-октанола и деканола, соответственно, 9.18; 8.10; 7.82; 7.67; 7.08; 6.62; 6.30 моль/л по HF. Из экстрактов изученные кислоты практически полностью извлекаются водой, причем в большей степени на первой ступени реэкстракции, эффективность которой составляла 71- 84% в зависимости от природы спирта, с получением концентрированных по кислоте водных растворов (98-154 г/л по HF, 120-150 по HCl).

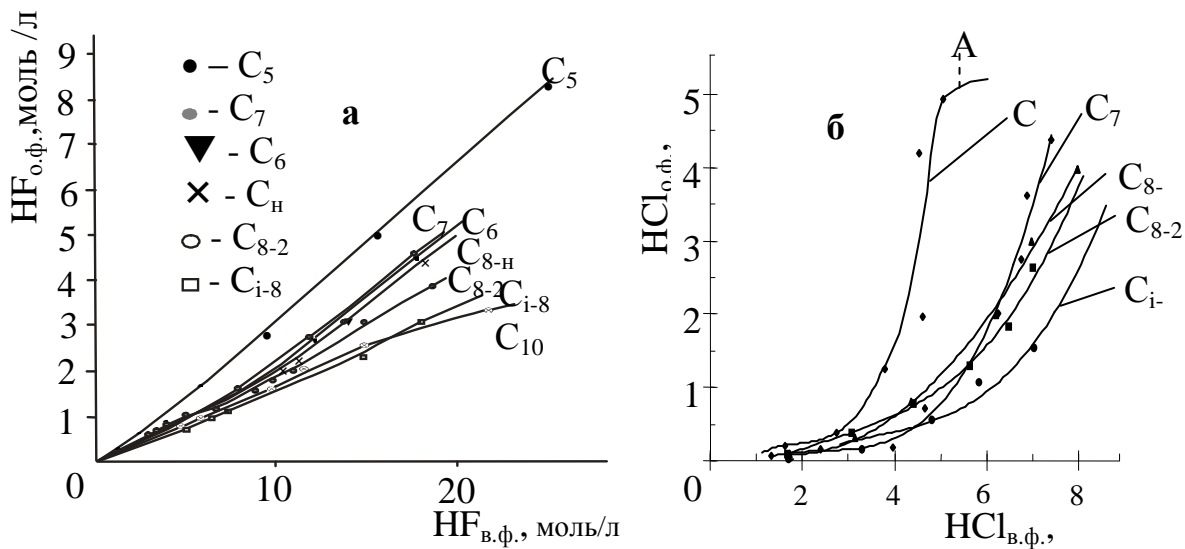


Рис.1.

Экстракция минеральных кислот высокомолекулярными одноатомными алифатическими спиртами а- экстракция HF; б- экстракция HCl

С использованием в качестве органических растворителей алифатических спиртов различной структуры и строения, была рассмотрена принципиальная возможность неводного разложения некоторых минеральных титаноредкометалльных продуктов (перовскитового концентрата Африкадского месторождения Мурманской области и ванадийсодержащего титаномагнетита Пудожгорского месторождения Карелии), а также техногенных продуктов действующего медно-никелевого производства (конвертерного медно-никелевого шлака). Для разложения перовскита алифатические спирты насыщали фтороводородной кислотой, для разложения титаномагнетита и конвертерного шлака - хлороводородной.

Применительно к перовскиту сольвопроцесс позволил значительно интенсифицировать разложение за счет снижения энергозатрат, расхода реагентов и селективного выделения из исходного сырья редких элементов - ниобия и тантала. За одну стадию разложения перовскита октанолом-1, содержащим фтористоводородную кислоту, в количестве, необходимом для вскрытия и образования экстрагирующихся комплексов ниобия и тантала, при температурах, не превышающих 50-70°C, в экстракт извлекалось более 80% тантала и 60 % ниобия. Высокое извлечение металлов ($E_{Nb}=65\%$; $E_{Ta}=38\%$) наблюдалось даже в отсутствие внешнего подогрева за счет тепла экзотермической реакции и

незначительном (не более 20 мин) времени контакта фаз. Созекстракция титана в данном режиме разложения незначительно зависела от температуры процесса и продолжительности перемешивания фаз и составляла порядка 6-8%, что свидетельствует о высокой селективности сольвопроцесса.

При обработке ванадийсодержащей магнитной фракции титаномагнетита алифатическими спиртами (октанол-1, гептанол-1, пентанол-1, изо-октанол), содержащими HCl, за одну стадию происходило разложение с разделением компонентов по фракциям: обогащенный хлоридом железа(II) и ванадием рафинат (176.0 г/л Fe; 4.2 г/л V), экстракт, содержащий хлорид железа(III) (26.0 г/л Fe) и остаток, содержащий преимущественно титан и кремний. Извлечение составляло: железа(II) и ванадия в фазу рафината, соответственно, 70.0 и 88.0%, железа(III) в фазу экстракта – 94.0% (рис.2,а).

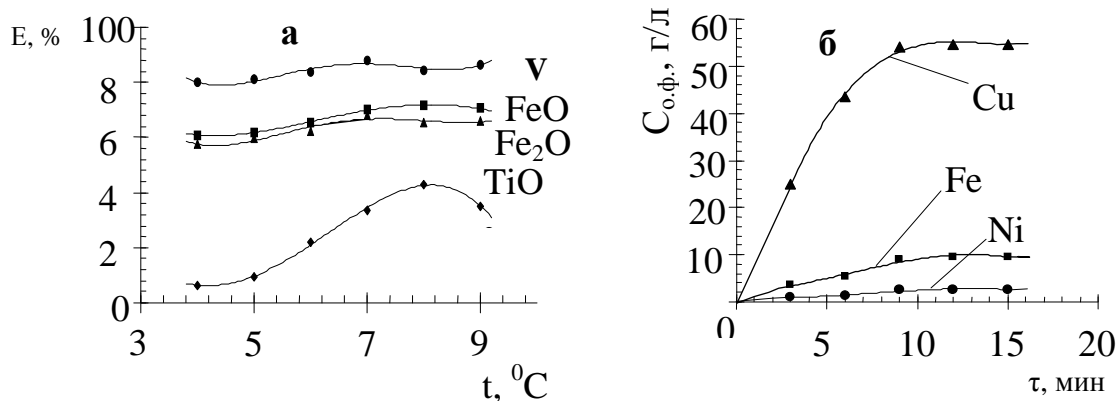


Рис. 2.

Разложение титаномагнетита (а) и конвертерного шлака (б, $t=50^{\circ}\text{C}$) октанольным хлороводородным экстрактом

При разложении медно-никелевого шлака с использованием в качестве растворителя насыщенного соляной кислотой октанола-1 за один контакт было достигнуто 80-92%-ное извлечение меди в экстракт с отделением от большей части никеля и железа, степень извлечения которых в экстракт составляла, соответственно, 3.0 и 14.5% (рис.2,б). Сольвопроцесс протекал быстро, с незначительными энергозатратами ($t \leq 50^{\circ}\text{C}$) и образованием быстро разделяющихся фаз. Использование предварительной механоактивации проб шлака существенно повышало степень неводного разложения: извлечение меди в экстракт увеличивалось до 97-99%, железа, никеля и кобальта – в 2-3 раза.

Установлено влияние структуры алифатических спиртов на эффективность воздействия на исследованные твердые продукты, уменьшающееся с увеличением длины углеводородного радикала и его разветвлением в ряду: н-пентанол > н-гептанол > н-октанол > изо-октанол.

ИК-спектроскопические исследования октанольного экстракта после сольвометалургической обработки шлака идентифицировали в спектрах полосу поглощения 1650 см^{-1} иона гидроксония H_3O^+ , что может свидетельствовать об осуществлении гидратно-сольватного механизма экстракции даже в отсутствие воды как макрофазы системы (рис. 3).

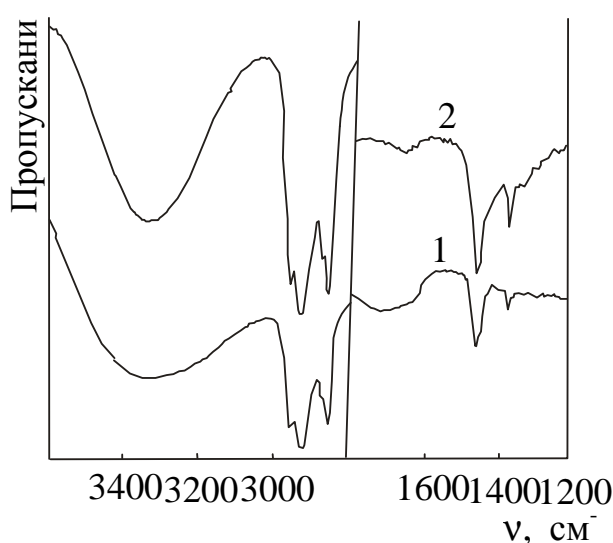


Рис.3
ИК-спектры октанольного экстракта
после сольвопроцесса (1) и исходного н-октанола (2)

На примере октанола-1 была исследована устойчивость алифатических спиртов во времени при различных температурных нагрузках и воздействии концентрированных минеральных кислот в многократных циклах «выщелачивание-экстракция-реэкстракция». В ИК-спектрах отмытых октанольных экстрактов, содержащих первоначально HCl и HF , после 6-месячного контакта фаз в интервале температур $50\text{-}90^\circ\text{C}$ видимых изменений в структуре спирта не наблюдалось. При этом сохранялись его основные физико-химические и экстракционные характеристики (показатель преломления, плотность, вязкость, емкость по извлекаемому компоненту).

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования высокомолекулярных одноатомных алифатических

спиртов в качестве неводных растворителей в сольвометаллургии минерального и техногенного сырья, предоставляющем реальную возможность снизить энергозатраты, расход реагентов, существенно повысить селективность процесса разложения и сократить число стадий за счет совмещения технологических операций выщелачивания и экстракции.

ЭКСТРАКЦИЯ РЕНИЯ(VII) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ 1-2(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)-ПРОПИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-2-ИЛ-МЕТИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

Хисамутдинов Р. А., Муринов Ю. И.

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,
450054, г.Уфа, проспект Октября,71 E-mail: hisam@anrb.ru*

The distribution equilibrium of Re(VII) between 1-2-(2,4-dichlorophenyl)-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl-1H-1,2,4-triazole are studied. The anion-exchange mechanism of rhenium(VII) extraction from 5 M HCl solutions was established. The concentration equilibrium constants and thermodynamic parameters have been estimated.

Ранее нами было установлено, что 1-2(2,4-дихлорфенил)-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил-1Н-1,2,4-триазол (S) эффективно извлекает палладий(II), платину(IV) и золото(III) из солянокислых растворов. Настоящая работа является продолжением изучения экстракционных свойств производного 1,2,4-триазола. С целью увеличения ассортимента экстрагентов редких металлов исследована экстракция рения(VII). Изучены закономерности экстракции перренат(VII)-иона из солянокислых растворов, в качестве разбавителя реагента использовали толуол. Установлено, что максимальное извлечение иона металла соответствует кислотности водной фазы, равной 5 моль/л HCl. Время, необходимое для достижения экстракционного равновесия, не превышает 10 мин. При 25°C сняты изотермы экстракции (соотношение органической и водной фаз 1:1). Сольватное число q , оцененное по ходу изотерм методом насыщения и сдвига равновесия, равно 1, что свидетельствует об извлечении моносольвата в исследуемой области концентраций рения(VII). По данным элементного анализа извлекаемого комплекса, полученного насыщением органической фазы рением(VII), а также на основании интерпретации ИК, ЯМР и

ЭСП соединения предложен анионообменный механизм экстракции иона металла, извлекающегося в форме $(SH)^+ReO_4^-$. Показано, что с увеличением температуры экстракция рения(VII) уменьшается незначительно. Подобраны условия реэкстракции иона металла и оценена возможность повторного использования растворов реагента.

В связи с проблемой переработки отработанных платиновые катализаторов с целью отделения платины и рения от алюминия исследована селективность реагента по отношению к платине(IV) и рению(VII). Установлено, что при сопоставимой концентрации металлов в растворе в области концентрации соляной кислоты 0,1-10,0 моль/л извлечение алюминия(III) отсутствует, что дает возможность практически нацело отделять платину и рений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №6 ОХНМ РАН.

ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫМИ ИМИДАЗОЛИНАМИ

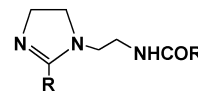
Хисамутдинов Р. А., Бондарева С. О.

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,
450054, г.Уфа, проспект Октября,71*

E-mail: hisam@anrb.ru

The extraction properties of 1,2-disubstituted imidazolines are studied in the extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions. Optimum extraction parameters are determined. The extraction of metal ions at these parameters follows an ion-associative mechanism.

Методом конденсации диэтилентриамина с узкой фракцией α , α' - разветвленных карбоновых кислот C10-14 в ИОХ УНЦ РАН синтезирован ацилированный 1,2-дизамещенный имидазолин. Соединение практически не растворимо в кислых средах и устойчиво к кислотному гидролизу. С целью поиска новых высокоэффективных и доступных экстрагентов благородных металлов данным соединением изучена экстракция палладия(II) из солянокислых растворов. Предварительное исследование поведения реагента в экстракционных условиях в присутствии соляной кислоты показало, что взаимодействие с кислотой приводит к протонированию третичного атома азота имидазолинового кольца. Установлено, что соединение данного класса является эффективным экстрагентом палладия(II). В качестве



разбавителя реагента использовали смесь толуола с добавкой 15% деканола. Найдены оптимальные условия извлечения иона металла. При 25 °С и времени контакта фаз, равном 7 минут, сняты изотермы экстракции палладия(II) из 0,5 моль/л солянокислых растворов. Из хода изотерм по методу насыщения и сдвига равновесия оценено сольватное число. Показано, что ион металла во всей исследуемой области концентрации извлекается только в одной форме. Для установления механизма экстракции палладия(II) выделен и охарактеризован спектроскопическими методами извлекаемый комплекс, установлена его стехиометрия. Из совокупности полученных данных сделан вывод об экстракции палладия(II) по ион-ассоциативному механизму. Рассчитаны концентрационные константы экстракции палладия(II). С увеличением температуры извлечение палладия(II) возрастает, т.е. реакция экстракции является эндотермическим процессом. Подобраны условия для реэкстракции иона металла за одну ступень. Показана возможность применения реагентов данного класса для совместного извлечения ряда благородных металлов из сложных растворов, моделирующих растворы гидрометаллургического передела.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №6 ОХНМ РАН.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ТРИГИДРОДОДЕКАФТОРГЕПТАНОЛА И РАСТВОРИМОСТИ В ВОДЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЦЕЛЬЮ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЕГО В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКЦИИ КРАУН-ЭФИРАМИ

Фатюшина Е.В.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.
119991, Москва, Ленинский просп., 31, E-mail: fat@igic.ras.ru*

The incombustibility, low toxicity, and stability against radiation make the use of 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol as an extractant preferable over that of chlorosubstituted carbohydrates in the processing of spent nuclear fuel and radioactive waste. Moreover, 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol readily dissolves crown ethers and their derivatives and compares well with chloroform in selectivity toward strontium and completeness of its extraction.

The studies of mutual solubility of 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol and water are performed on an Agilent

Technologies chromatography-mass spectrometry system (USA) consisting of a 6890 series gas liquid chromatograph, 5973N quadruple mass spectrometer, and a program package operating within the Windows NT shell.

It is found that the solubility of water in the alcohol is 0.5 mass %, and the solubility of the alcohol in water is 0.1 mass %. The estimated content of the identified impurities in 1,1,7- trihydrododecafluoroheptanol ranges between 10^{-5} and 10^{-1} %.

Применение 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в экстракционных процессах переработки отработанного ядерного топлива и радиоактивных отходов позволяет отказаться от хлорпроизводных углеводородов, обладающих низкой радиационной устойчивостью. Кроме того, он негорючий, малотоксичный, хорошо растворяет краун-эфиры и их производные.

Ранее были проведены исследования по экстракции радионуклидов из раствора, моделирующего рафинат PUREX-процесса с использованием 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве разбавителя. Показано, что он не уступает хлороформу в селективности и полноте извлечения стронция.

Целью настоящей работы являлось изучение взаимной растворимости спирта и воды, а также определение примесей в 1,1,7-тригидрододекафторгептаноле и их идентификация.

Для решения задачи использовали метод хромато-масс-спектрометрии. В работе использована хромато-масс-спектрометрическая система фирмы “Agilent Technologies” (США), состоящей из газожидкостного хроматографа серии 6890, квадрупольного масс-спектрометра 5973 N и программного обеспечения в оболочке “Windows NT”, позволяющего проводить идентификацию соединений и их количественное определение.

Искажение масс-спектров, осложняющее обнаружение следовых количеств примесных компонентов, происходит из-за частичного или полного перекрытия хроматографических пиков как за счет примесей, присутствующих в растворителях и высокого уровня фона, связанного с растворителем, так и из-за резкого отличия по концентрации основных и примесных компонентов. При анализе растворов и чистых растворителей, когда концентрация одного из компонентов намного превосходит концентрацию примесей, актуальным является подбор оптимальных условий и увеличение селективности разделения.

Оптимальные условия хромато-масс-спектрометрической идентификации примесного состава:

Капиллярная колонка Ultra 2 , длиной 50м, внутренним диаметром 0,32мм и толщиной 0,52 мкм.

Начальная температура термостата 30⁰ С, после 4 мин.-нагрев колонки со скоростью 5⁰ С/мин до 250⁰ С;

Температура испарителя хроматографа - 230⁰ С;

Температура интерфейса с масс-спектрометром - 280⁰ С;

Газ-носитель – гелий со скоростью через колонку 1,2мл/мин.

Температура ионного источника 230⁰ С;

Температура квадрупольного масс-анализатора 150⁰ С;

Диапазон регистрируемых масс 12-400а.е.м.

Регистрация масс-спектров в режиме сканирования.

Подбор оптимальных условий и контроль правильности результатов анализа проводили на модельной системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол – гексан (1:1000). Градуировку хромато-масс-спектрометра проводили в условиях варьирования объема дозы и концентрации основного вещества. Определяли коэффициенты регрессии (а,b) аппроксимированной линейной функцией $Y_i=a+bX_i$ зависимости $Y_i=f(X_i)$ в диапазоне определяемых содержаний. Массовую долю анализируемого вещества вычисляли по формуле:

$$X_i=(bY_i/Q)*100,$$

где Q -объем пробы.

Для обнаружения и оценки содержания примесей эксперимент проводили в два этапа. Сначала - обзорный анализ на содержание основных компонентов, объем дозирования пробы 0,1 мкл, Split 200. При измерении примесного состава объем дозирования пробы составлял 1 мкл, Split 10, пик основы отсекали, отключая на это время детектор масс. Затем, определяли соответствующие реперным пикам площади (S), относительно пика основы (индекс" i ") рассчитывали содержание примесей (индекс" i ") по формуле:

$$X_i=S_iKm_0*100/(S_0m_i),$$

где K -среднеизмеренные значения градуировочных коэффициентов, определенные по модельной смеси из 5 измерений масс-спектров в идентичных условиях.

На рис. 1 приведена хроматограмма примесного состава 1,1,7-тригидрододекафторгептанола.

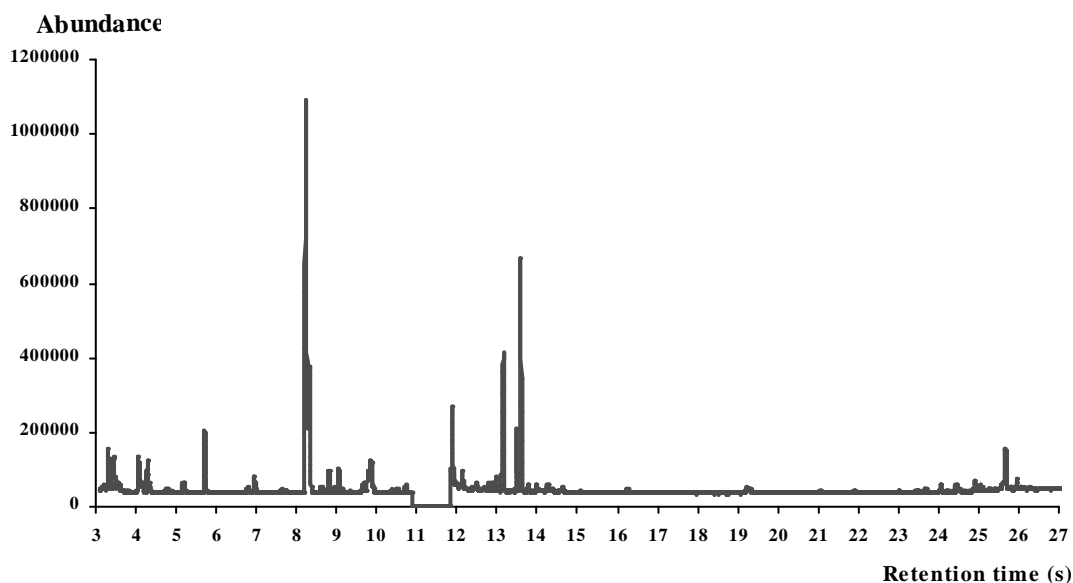


Рис.1 Хроматограмма примесного состава 1,1,7-тригидрододекафторгептанола

Результаты идентификации полученной хроматограммы представлены в таблице 1.

Оценка содержания идентифицированных примесей в 1,1,7-тригидрододекафторгептаноле составила от 10^{-5} % до десятых долей процента.

Оценка проб воды показала отсутствие каких-либо органических соединений в анализируемых пробах на этом уровне чувствительности определений.

Для изучения взаимной растворимости 1,1,7-тригидрододекафторгептанол – вода, подбор оптимальных условий и контроль правильности результатов анализа проводили на модельной системе гексан – вода. Затем была приготовлена смесь 1,1,7-тригидрододекафторгептанол – вода (1:1000), и наоборот, вода, насыщенная спиртом. Смесь помещена в пробирку с герметичной пробкой. Пробирку интенсивно встряхивали в течение минуты, центрифугировали при 5000 об/мин в течение 5 мин. Затем отбирали пробу и анализировали на хромато-масс-спектрометре.

Были определены характеристики фазового равновесия 1,1,7-тригидрододекафторгептанол - вода. Взаимная растворимость: вода в спирте - 0,5% масс, спирт в воде - 0,1% масс, что свидетельствует о низкой взаимной растворимости, при этом в водную фазу переходит меньшее количество спирта.

Табл. 1. Идентификация примесей в 1,1,7-тригидрододекафторгептаноле и оценка их содержания

<i>Substance</i>	<i>Retention time (s)</i>	<i>Characteristic ion (m/z)</i>	<i>Response (area)</i>	<i>Conc (corr.% max.)</i>
Acetone	4,06	43	3164215	0,0003
2-Propanol,2-methyl	4,28	59	2657596	0,0003
2233-Tetrafluoro 1-propanol	5,18	31, 82	758254	0,0001
Hexafluoro-1,5-pentanediol	6,78	31, 51	895697	0,0001
1-Pentanol,11122334455...-octafluoro	8,23	31, 131	31289675	0,0048
Hexane, 11122334455..tridecafluoro	8,32	51, 131	9148037	0,0014
Cyclopentane, nonafluoro-	9,06	100	1404010	0,0002
1,1,7-Dodecafluoro-1-heptanol	11,17	31	6,54551E+11	99,9900
Pentafluoroethane	11,89	51, 101	6031244	0,0009
Propane,1,2,2-trifluoro-	13,16	241	8270357	0,0013
1H,1H,9H-Hexadecafluoro 1-nonanol	13,49	31, 51	3319495	0,0005
Propane,1122-tetrafluoro-3	13,59	65	12516228	0,0019
Benzeneethanol,.beta.-met	25,67	181	4097947	0,0006

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ(III) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ 1-2(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)-ПРОПИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-2-ИЛИ-МЕТИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

Анпилогова Г. Р., Муринов Ю. И.

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,
450054, г.Уфа, пр. Октября, 71. E-mail: hisam@anrb.ru*

The distribution equilibrium of Ga(III) between 1-2-(2,4-dichlorophenyl)-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl-1H-1,2,4-triazole dissolved in toluene and hydrochloric acid aqueous solutions has been investigated as a function of the concentration of HCl, chloride ion and Ga(III) in the aqueous phase, the concentration of the extractant in the organic phase and the temperature. The anion-exchange mechanism of gallium(III) extraction from 6 M HCl solutions was established. The concentration equilibrium constants and thermodynamic parameters have been estimated for the gallium(III) extraction from 6 M HCl solutions.

Проведенные недавно сотрудниками нашей лаборатории исследования экстракционных свойств 1-2(2,4-дихлорфенил)-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил-1H-1,2,4-триазола (пропиконазола) по отношению к благородным металлам показали, что данный реагент количественно извлекает Au(III), Pd(II), Pt(IV), Ir(IV), Ru(III) из солянокислых растворов по механизму образования ионных ассоциатов анионных ацидокомплексов металлов с протонированным по четвертому атому азота триазольного кольца реагентом. В связи с этим представляет интерес исследование экстракционной способности реагента по отношению к редким металлам, образующим анионные ацидокомплексы в солянокислых растворах.

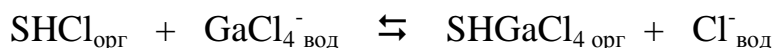
В данной работе изучены закономерности экстракции Ga(III) из солянокислых растворов толуольными растворами реагента при 25°C, объемном соотношении органической и водной фаз 1:1 в области исходных концентраций Ga(III) 0.001-0.03 моль/л и реагента 0.002-0.008 моль/л. Установлено, что время достижения экстракционного равновесия не превышало 1-2 мин; время достижения равновесия реэкстракции Ga(III) растворами 0.01-0.5 моль/л HCl не превышало 3 мин, при этом степень реэкстракции Ga(III) из органической фазы составляла 93.4-98.4%.

Исследование зависимости извлечения Ga(III) от кислотности водной фазы показало, что Ga(III) количественно экстрагируется в области ≥ 5 моль/л HCl, при этом с увеличением кислотности степень извлечения Ga(III) возрастает до максимума при 8 моль/л HCl и затем незначительно снижается с ростом концентрации HCl до 10 моль/л, вероятно, в результате соэкстракции HCl. Увеличение концентрации хлорид-ионов в водной фазе позволяет количественно извлекать

Ga(III) из растворов с меньшей концентрацией HCl в результате увеличения содержания извлекаемых комплексов GaCl₄⁻. Так, повышение концентрации NH₄Cl от 0 до 2 моль/л при кислотности водной фазы 4 моль/л HCl сопровождается увеличением коэффициента распределения галлия(III) D от 0.026 до 1.92.

В интервале кислотности водной фазы 0.1-10 моль/л HCl при соотношении исходных концентраций металла и реагента 1:3 экстракционная способность реагента уменьшается в порядке Ga(III) (D_{max}=25.6) > In(III) (D_{max}=0.1) > Al(III) (D_{max}=0.01), соответствующем уменьшению константы комплексообразования и увеличению энергии гидратации анионных ацидокомплексов металлов, что аналогично изменению экстракционной способности слабоосновных алифатических аминов. Следовательно, Ga(III) может быть селективно отделен от In(III) и Al(III).

Изучен механизм экстракции Ga(III) из растворов 6 моль/л HCl, в которых Ga(III) находится в форме GaCl₄⁻. Методами насыщения органической фазы и сдвига равновесия установлено сольватное число Ga(III), равное 1. Элементный анализ и ИК-спектр экстракционного комплекса, выделенного из насыщенного галлием(III) экстракта, подтвердили образование анионного ассоциата SHGaCl₄ в органической фазе (Ga:N:Cl=1:3.2:6.0; ν(Ga-Cl)=381 см⁻¹, с.). Так как при данной кислотности водной фазы реагент полностью протонирован, то предложен анионообменный механизм экстракции Ga(III):



Расчитанное по начальным участкам изотерм экстракции среднее значение концентрационной константы анионообменной экстракции Ga(III) составило 18613±729.

Исследование зависимости извлечения Ga(III) из растворов 6 моль/л HCl от температуры в области 10-45°C показало, что процесс экстракции Ga(III) является эндотермическим (ΔH=7.0 кДж/моль). Также оценены термодинамические параметры экстракции Ga(III) при 25°C: ΔG=-24.4 кДж/моль и ΔS=105 Дж/моль·град.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №6 ОХНМ РАН.

THE EXTRACTION OF THE LARCH BIOMASS BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES BY SOLVENT BINARY SYSTEMS

Babkin V.A., Trofimova N.N., Malkov Yu.A., Ostroukhova L.A.,

Medvedeva E.N.

*Irkutsk Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Favorsky st., 1, Irkutsk, Russia, 664033, babkin@irioch.irk.ru*

Larch biomass is of great interest due to *Larix sibirica Ledeb.* and *Larix Gmelinii (Rupr.) Rupr.* great stocks in Siberia and Far East, its peculiarities of physical and chemical properties and composition of extract components with a wide set of the practically useful properties in it. But industrial development of larch forests is constrained by economical and ecological factors by strict requirements to industrial waste regulations.

Wood of larch contains up to 3,5% of flavonoids and up to 15-20% polysaccharide arabinogalactan (AG). The flavonoids of larch wood are mainly represented by dihydroquercetin (DHQ). Extractive substances with rich chemical composition has been found in the bark of larch.

The complex wasteless technology of biomass processing of *Larix sibirica Ledeb.* and *Larix Gmelinii (Rupr.)Rupr.* is developed for a number of years in laboratory of wood Chemistry in the Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science. Available authors' experience on research of a chemical compound of larch wood and bark of the Siberian breeds allow to predict an opportunity of them 100 %-s' chemical processing with reception of some new products for medicine, an agriculture, the cosmetic industry.

Suggested technologies of extraction of extractive substances from a biomass of a larch differ from existing by high technical and economic parameters, absence of waste products of the manufacture, the closed water rotation, and the minimal expenses of warmly and power resources. The degree of extractive substances extraction reaches 85-95 % from the maintenance in wood. Thus it is necessary to note, that all taken substances keep its native properties and possess high biological activity.

On the basis of the developed technologies it is offered creation of skilled universal installation on processing a biomass of a larch. On this installation it is supposed use of the newest ways and technical decisions, one of which is overlapping of extraction process by binary systems of solvents with their distillation [1]. The modular principle of the organization of manufacture is put in a basis of installation with use of the unified equipment and the same technological processes for reception of various wood chemical products. On installation processing of all biomass of a larch is supposed: as wood such a bark.

By present time the technology of bioflavonoid dihydroquercetin reception from larch wood on the basis of which the monocomponent medical preparation Diquertin containing more of 90 % DHQ was created

is finished with a trial level. Carried out pre-clinical and clinical tests of a new preparation have shown, that DHQ, possessing properties of a powerful natural antioxidant, shows also capillary-protective, anti-inflammatory, gastro- and hepatoprotective, radioprotective and antismelling activity. On DHQ basis a number of biologically active food additives were created.

One of the products received at processing of larch wood, is natural polysaccharide arabinogalactan, allocated of larch wood by water extraction. It is known, that AG is very valuable product and has set of various scopes, such as the pulp-and-paper, food, pharmaceutical and cosmetic industry, veterinary science, etc.

An original methods of isolation of these two compounds from larch wood have been developed.

Reference

1. Malkov Yu.A., Ostroukhova L.A., Onuchina N.A., Es'kova L.A., Babkin V.A.//Khim.Rastit.Syr'ya, 2006, №4, P.21-27.

ЭКСТРАКЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ И ТИОЦИАНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Белобелецкая М.В., Медков М.А., Горячев Н.А.*

*Институт химии ДВО РАН, 690022 г. Владивосток, проспект
100-лет Владивостоку, 159, E-mail: chemi@online.ru*

**Северо-Восточный Комплексный Научно-Исследовательский
Институт ДВО РАН, 685000 г. Магадан, ул. Портовая, 16, E-
mail: uchsecr@nesri.magadan.su*

Extraction of precious metals from acid solutions containing thiocarbamide and thiocyanate-ions with benzene solutions of tributylphosphate, diphenylthiourea and their mixture was studied. Addition of thiocyanate-ions into the thiocarbamide solutions was stated to improve significantly the precious metals extraction indexes.

Electrochemical extraction of gold and silver from thiocarbamide – thiocyanate leaching solutions was studied moreover. It was shown that cathodes of carbon fibrous materials efficiently extract gold and silver separately of the main mass of copper and other metals.

В настоящее время экстракционные методы извлечения и концентрирования благородных металлов широко используются в гидрометаллургии благородных металлов. В данной работе

приводятся результаты исследований процесса извлечения благородных металлов – серебра, золота и платины - из тиокарбамидных и тиоцианатных растворов с использованием жидкостной экстракции.

Тиокарбамидные и тиоцианатные растворы представляют интерес в качестве заменителей цианидных растворов для выщелачивания золота и серебра из сырья, содержащего указанные металлы. Экстракция тиомочевинных комплексов золота и серебра исследовалась неоднократно [1-2]. Однако, исследованные системы характеризуются сравнительно низкими коэффициентами распределения и не всегда пригодны для решения практических задач из-за невысокой избирательности.

Ранее [3] нами было установлено, что из тиоцианатных растворов благородные металлы эффективно извлекаются смесью экстрагентов – дифенилтиомочевина (ДФТМ) и трибутилфосфат (ТБФ). Повышение коэффициентов распределения золота и серебра на ~1,5 порядка при использовании смеси экстрагентов в сравнении с индивидуальными экстрагентами не может быть обусловлено аддитивной экстракцией, а является следствием синергизма.

Кроме того, было установлено, что экстракция золота и серебра из тиоцианатных растворов смесью ТБФ и ДФТМ имеет различный характер, что открывает перспективы для селективного извлечения этих металлов из растворов выщелачивания.

Как и ожидалось, при переходе к тиокарбамидным растворам выщелачивания экстракция благородных металлов смесью ДФТМ с ТБФ характеризуется достаточно низкими коэффициентами распределения. К некоторому росту экстракции благородных металлов приводит повышение кислотности исходного водного раствора и повышение концентрации индивидуальных экстрагентов. Однако, наибольший рост коэффициентов распределения золота и серебра при экстракции смесью ДФТМ с ТБФ достигается при введении в тиокарбамидные растворы тиоцианат-ионов. При этом установлено, что введение тиоцианата натрия в тиокарбамидные растворы не ухудшает показатели извлечения золота на стадии выщелачивания и, что особенно важно, экстракция не сопровождается переходом в органическую фазу тиокарбамида, поскольку золото экстрагируется в форме тиоцианатных комплексов. Кроме того, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота и серебра из растворов выщелачивания, позволяет селективно извлекать благородные металлы с дополнительным отделением от примесей.

Вместе с благородными металлами соэкстрагируется только медь и ртуть.

Ранее, для модельных тиоцианатных растворов было установлено, что золото хорошо реэкстрагируется из органической фазы растворами тиосульфата и сульфита натрия. После экстракции из тиокарбамидных растворов с добавлением тиоцианат-ионов эффективной реэкстракции для благородных металлов достичь не удалось (табл.1).

Таблица 1

Показатели извлечения благородных металлов и примесей на различных стадиях технологического процесса

Извлечение, %	Au	Ag	Cu	Fe	Hg
в орг. фазу при экстракции	95,00	78,47	98,12	13,3	92,3
в пром. воды	2,32	32,25	3,24	1,43	1,02
в 1-ый реэкстракт	9,18	38,32	0,87	1,25	6,71
во 2-ой реэкстракт	41,96	0,04	0,17	1,12	0,98

Примечание: концентрат выщелачивали раствором содержащим (моль/л) Thio – 0,26, KCNS – 0,5, Fe³⁺ - 0,07, H₂SO₄ – 0,1, Т : Ж – 1 : 3; экстракция проводилась смесью 1,8 моль/л ТБФ и 0,22 моль/л ДФТМ в керосине, при соотношении фаз О : В – 1 : 4; промывали 2,06 молярным раствором KCNS; реэкстрагировали 1,5 молярным раствором Na₂SO₃, О : В – 1 : 4.

В этой связи нами предпринято выделение всех металлов (золота серебра, меди и ртути в том числе) из органической фазы боргидридом натрия. Так, при обработке экстракта раствором, содержащим 0,5 моль/л NaBH₄, на границе раздела фаз появляется черный осадок. При этом экстрагент не разрушается и не теряет способности экстрагировать благородные металлы. Далее из полученного межфазного осадка ртуть и серебро извлекаются азотной кислотой. При использовании растворов в обороте извлечение благородных металлов из концентратов должно составить не менее 89-90%.

По результатам работы были проведены укрупненные лабораторные испытания. Анализ на пробирном камне показал, что проба золота в слитке составила 980. В качестве примесей в слитке были обнаружены Pt и Pd. Поэтому представляло интерес исследование экстракции платины из тиоцианатных растворов.

И трибутилфосфат и дифенилтиомочевина использовались в качестве экстрагентов для элементов платиновой группы [4]. Однако, как показано в работе [5], платина экстрагируется из хлоридных растворов дифенилтиомочевинной только после лабализации растворов хлоридом олова (II).

Проведенные нами исследования показали, что и для платины использование смеси экстрагентов ДФТМ - ТБФ также характеризуется увеличением коэффициентов распределения по сравнению с индивидуальными экстрагентами. Присутствие в растворах других благородных металлов не оказывает существенного влияния на экстракцию платины. Смесь золота и платины эффективно извлекается из тиоцианатных растворов ($D_{Au} - 74$, $D_{Pt} - 18$). Кроме того, для платины можно использовать растворы с более низкой концентрацией тиоцианата. Так, при использовании раствора с концентрацией тиоцианата натрия 0,05 моль/л, коэффициент распределения для платины составляет 24. Оптимальная концентрация тиоцианата натрия при экстракции золота и серебра составляет 0,5 моль/л.

Кроме экстракционного выделения благородных металлов из тиокарбамидных растворов выщелачивания, нами также было исследовано электрохимическое извлечение золота и серебра на углеродные волокнистые катоды.

Было установлено, что мольное соотношение тиокарбамида и тиоцианата аммония [6], оказывает существенное влияние на извлечение золота в раствор выщелачивания и в экстракт, но не приводит к существенному изменению извлечения золота на стадии электролиза.

Из тиокарбамидно-тиоцианатного раствора выщелачивания (0,5 моль/л ТМ – 0,5 моль/л NH_4CNS) оптимальный режим для извлечения золота достигается при плотности тока 200 А/м². Степень извлечения золота в среднем 94% - 96% при продолжительности электролиза 2ч. Остаточное содержание золота в растворе выщелачивания составляет 4-9мг/л. Увеличение времени электролиза позволяет незначительно снизить остаточную концентрацию золота. При использовании растворов в обороте такая остаточная концентрация не должна привести к большим потерям золота. Оптимальный режим для извлечения серебра достигается при плотности тока 600 А/м². Такие примеси, как медь и железо практически не извлекаются из раствора при исследуемой плотности тока (50-600 А/м²). В то же время, с ростом плотности тока медь начинает осаждаться на катоде в

значительной степени. На извлечение железа увеличение плотности тока не оказывает существенного влияния.

Таким образом, электролизом с углеграфитовыми катодами можно эффективно, с высокой скоростью и до низких остаточных концентраций извлекать золото и серебро из тиокарбамидно-тиоцианатных растворов выщелачивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН: 05-III-Б-12-010, 05-III-А-04-079

Список литературы

1. Петрухин О.М., Боброва А.С., Шавня Ю.В., Чикин Ю.М. Экстракция комплексов Au (I) с тиомочевинной//Журнал неорганической химии. 1980. Т. 25. Вып. 6. С. 1594-1599.
2. Шишкина Т.В., Шишкин С.В., Дмитриев С.Н. Экстракция тиомочевинных комплексов золота трибутилфосфатом из сульфатных, хлоридных и перхлоратных сред//Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по экстракции. М. 1991. С. 316.
3. Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Харламова Л.Г. Экстракция серебра трибутилфосфатом с дифенилтиомочевинной из роданидных растворов//Химическая технология. 2000. №8. С.5-7.
4. Гиндин Л.М. Экстракция элементов платиновой группы // Журнал Всесоюзного химического общества. 1970., Т. 15., 34., С. 395-410.
5. Петрухин О.М., Шевченко В.Н., Захарова И.А., Прохоров В.А. Экстракция комплексов платиновых металлов и меди с дифенилтиомочевинной // Журнал аналитической химии. 1977., Т. 32.. Вып. 5., С. 897 – 902.
6. Молчанов В.П., Медков М.А., Хомич В.Г., Белобелецкая М.В. Исследование техногенных россыпей Приморья как источника доизвлечения благородных металлов//Геохимия. 2004. №6. С. 684-688.

ПРИМЕНЕНИЕ НЕТРАДИЦИОННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аликина Е.Н., Дегтев М.И.

ГОУ ВПО "Пермский государственный университет"
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; alikina-en@yandex.ru

A metal ions extraction in nontraditional systems assumes extraction in extractive systems without organic solvents, that is, water is the sole

liquid component in system. Organic bases, organic and inorganic acids are employed as components of such systems. The dividing of water phase into layers is observed under certain conditions, and at the same time metal ions such as Zn, Cd, Hg, Sc, Y, Ga, Tl, Fe, Zr, Sn, Co, Mo, Au, Ag are passed to organic phase at presence of different inorganic ligands quantitatively. The possibility of application of easy fusible organic substances for the metal ions extraction from hard oxides and salts was ascertained by Figele (at 1920-30-ss). These methods of the extraction allow minimizing metal losses by dilution of analysed objects at the expense of possible hydrolysis and economizing deficient chemical reagents.

Investigation of metal ions extraction by dyantipirilalkanes (DAA) and benzoic acid (BA) mixtures melts in presence of thiocyanate-ions has been conducted to clarify possibility of the given kind of extraction application.

At heating to 80-90°C the dividing of water phase into layers is descended in the investigated system and process of usual liquid-phase extraction takes place. On cooling down to room temperature the melt hardens and solid phase is formed. Appraisal of distribution of metal ions (Zn, Cd, Co, Fe, Mo, Sn, Hg, Ti) has been given after preliminary researches. After the investigation of metal ions extraction the composition of complexes has been determined by the method of chemical analysis on all components.

Экстракция широко применяется в химической технологии, аналитической химии для разделения, определения и концентрирования различных веществ. Однако при этом существует необходимость использования органических растворителей, которые являются токсичными, взрывоопасными, неприятно пахнущими веществами. Устранить основной недостаток жидкостной экстракции позволяет применение расслаивающихся систем, единственным жидким компонентом которых является вода.

В качестве составляющих таких систем применяют органические основания, органические и неорганические кислоты.

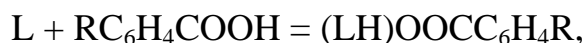
Образование второй фазы объясняется реакциями солеобразования, которые протекают в системе; при этом образующееся химическое соединение ограничено растворимо в воде, поэтому и происходит расслаивание.

Еще Журавлевым и Крупаткиным было отмечено, что водные растворы антипирина способны расслаиваться при добавлении к ним фенола, пирокатехина, салициловой, трихлоруксусной кислот, а в 80-х годах эти системы нашли применение для экстракции элементов.

Установлено, что при определенном соотношении органических компонентов наблюдается расслаивание водной фазы, при этом в органическую фазу в присутствии различных неорганических лигандов количественно переходят различные ионы металлов. Однако иногда органическая фаза образуется только при нагревании экстракционных систем, а после экстракции она застывает, образуя компактную массу, которую легко можно отделить от водной фазы.

В этом случае принято говорить об экстракции расплавами. Этот тип жидкостной экстракции отличается существованием органической фазы в жидком состоянии только при повышенной температуре, не превышающей температуру кипения водного раствора. После экстракции и охлаждения до нормальной температуры органическая фаза затвердевает и превращается в компактную массу – экстракт, позволяющий легко осуществить разделение твердой и жидкой водной фаз.

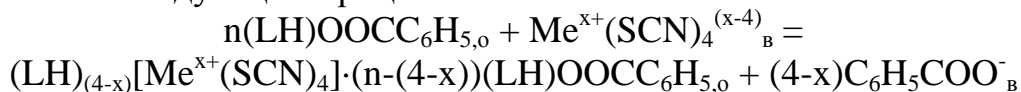
Чтобы судить о перспективности этого вида экстракции, нами исследована экстракция ионов металлов из тиоцианатных растворов расплавами смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты. При нагревании в исследуемых системах протекает несколько процессов: во-первых, происходит образование химических соединений между ДАА как основаниями и БК:



где L – молекула реагента.

Кроме этого, образуется соль реагента с неорганической кислотой, которая в свою очередь растворяется в соли, образованной реагентом и органической кислотой, с образованием микрофазы сложного состава.

При комплексообразовании реагента с металлом часть химического соединения между ДАА и БК разрушается, в системе протекает следующий процесс:



Нами подробно изучена экстракция ионов металлов из тиоцианатных растворов расплавами смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты. Тиоцианатная система является наиболее универсальной, в ней извлекается более 40 химических элементов. Это объясняется сложной природой тиоцианат-иона как комплексообразующего лиганда. Это свойство тиоцианат-ионов расширяет возможности образования экстрагирующихся комплексов с большим числом металлов, но одновременно приводит к снижению

избирательности. Нами исследована экстракция ионов Zn, Cd, Co, Fe, Mo, Sn, Hg, Ti.

Установлен состав извлекающихся комплексных соединений. Цинк, олово и кобальт извлекаются в виде ацидокомплексов $(LH)_2[Me(SCN)_4]$, а ртуть, кадмий и железо извлекаются в форме как ацидокомплексов, так и комплексов внедрения.

Проведенные исследования экстракции ионов металлов расплавами органических веществ позволяют выделить некоторые ее особенности по сравнению с жидкостной экстракцией растворами этих реагентов в органических растворителях. Появляется возможность извлекать расплавами ионы металлов, которые невозможно было извлекать в случае жидкофазной экстракции, не меняя природу реагента. Экстракция расплавами дает возможность создать высокую концентрацию реагента и повысить вероятность образования малоустойчивых комплексов. При повышенной температуре и высокой концентрации реагента увеличивается скорость экстракции, что существенно при извлечении кинетически инертных комплексов. Кроме того, наблюдается расширение интервала концентраций ионов водорода, в котором происходит количественное извлечение ионов металлов и увеличение за счет этого числа экстрагирующихся элементов.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Нехорошев Н.Е., Травкин В.Ф.
*Москва, ЗАО «Васильевский рудник»
Москва, МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

В последние годы все большее значение приобретают методы извлечения рения из техногенного сырья. Так например, для этих целей используются промпродукты переработки медных и медно-молибденовых концентратов. Извлечение рения из названных промпродуктов осуществляется преимущественно гидрометаллургическими методами. Важным сырьевым источником получения рения являются также отработанные катализаторы нефтеперерабатывающей промышленности. Переработка подобного типа сырья имеет большое значение, поскольку в нем помимо рения содержатся также металлы, как например платина.

При выщелачивании из выше указанных техногенных продуктов рений переводится в раствор и далее извлекается из него, отделяется от примесей и концентрируется и выделяется в виде индивидуального соединения. При этом используют методы осаждения, ректификации, электролиза, ионного обмена и экстракции. Как правило, достигаемое на стадии выщелачивания извлечение рения определяет эффективность применяемой технологии.

Было изучено выщелачивание ренийсодержащего серноокислотного шлама, содержащего свинец, цинк, медь и другие примеси. При выщелачивании растворами серной кислоты и перекиси водорода или пиролюзита MnO_2 извлечение рения превышало 91 %. Для извлечения рения из отработанных платино-рениевых катализаторов использовались растворы, содержание 5-50 % серной кислоты. При этом извлечение рения составило 91-95 %, а потери платины с растворами не более 1-3 %. В растворах выщелачивания рений присутствует в форме перренат-иона ReO_4 , для экстракционного извлечения которого применяются анионообменные экстрагенты, среди которых наиболее эффективными являются третичные алифатические амины, например триалкиламин (ТАА). При использовании в качестве экстрагента растворов 20% (об.) ТАА и 20 % (об.) изооктонола в керосине извлечение рения превышало 99 %.

Растворы выщелачивания ренийсодержащего сырья, как правило, имеют довольно высокую кислотность, поэтому в качестве экстрагентов могут быть использованы нейтральные фосфорорганические соединения (ТБФ, ДАМФ, ТОФО и др.), а также алифатические спирты. При использовании этих экстрагентов также может быть получено высокое извлечение рения (более 99 %).

Реэкстракция рения из органической фазы для всех типов экстрагентов может быть осуществлена с использованием 7-10 % растворов NH_4OH .

На основании проведенных исследований разработан процесс переработки ренийсодержащих промпродуктов (свинцовый шлам очистки газов серноокислотного производства). Условия выщелачивания:

Расход, кг/кг шлам		
Серной кислоты	-	108
Пиролюзита (MnO_2)	-	0,1
Температура, C^0	-	70-80
Время выщелачивания, час	-	2
Соотношение Ж:Т	-	4:1

Промывку вели водой при ж:т = 2:1. Из раствора выщелачивания, содержащего 187 г/л H_2SO_4 и 1,05 г/л Re, проводилась экстракция рения 10 % (об.) раствором триалкиламина в керосине с добавкой 10 % изооктилового спирта. Полученный их реэкстракта перренат аммония содержал 66,7 % Re. После перекристаллизации получен чистый перренат аммония, содержащий 69,03 % Re. Общее извлечение составило 87,1 %.

Проведены также исследования по извлечению рения из платино-рениевых катализаторов. Процесс включал операцию выщелачивания рения растворами 45 г/л серной кислоты, экстракцию рения триалкиламинами, реэкстракцию рения аммиачными растворами. Общее извлечение рения в товарный перренат аммония составило 86,4 %, а потери платины с растворами – 2,5-3,2 %.

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАЗИННИТРАТА В ВОДНОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ. 1. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ.

Егоров Г.Ф., Белова Е.В., Тхоржницкий Г.П., Тананаев И.Г.
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
РАН,
119991, Москва, Ленинский пр-кт, 31, кор.4
тел.: (495) 955 40 18, e-mail: bl174@bk.ru*

Nitrate solutions of hydrazine nitrate are often used in radiochemical technology on the separate operations of nuclear fuel regeneration and high-level radioactive wastes processing. Conditions of carrying out such operations are various on temperature, time, radionuclide radiation dose rate, and also nitric acid and hydrazine nitrate concentration. Interaction of hydrazine nitrate with the products of radiolytic and thermal HNO_3 decomposition in aqueous solutions leads to accumulation of salt-forming ammonium cations and potentially explosive hydrazoic acid. For a choice of optimum conditions for carrying out technological operations with nitric acid solutions containing macro-quantity of hydrazine nitrate and for explosion safety maintenance of these processes it is necessary to know the kinetics of radiation-thermal hydrazine nitrate decomposition, and also data on accumulation of its basic oxidation products.

For the research of radiation-thermal hydrazine nitrate decomposition a set of irradiations was carried out with 2 moles per liter nitric acid solutions, containing 0,2 and 1 moles per liter hydrazine nitrate using IPCE RAS Co⁶⁰ installation with the dose rate 1,2 Gy/s and temperature range from 40 to 80°C.

The concentration changes of hydrazine nitrate and its products depending on absorbed dose are shown in the table 1.

Dependences are linear in coordinates $\lg[N_2H_5NO_3]=f(\tau_{irr.})$. From an inclination of straight lines effective first-order reaction rate constants k were calculated, which did not depend on initial hydrazine nitrate concentration, as shown in the table 2.

Under all experimental conditions the sum of initial radiation chemical yields of hydrazoic acid and ammonium ions are close to that of hydrazine decomposition.

Азотнокислые растворы гидразиннитрата часто используют в радиохимической технологии на отдельных операциях регенерации ядерного топлива и обработки высокоактивных отходов. Условия проведения таких операций различны по температуре, времени, мощности дозы излучения радионуклидов, а также концентрации азотной кислоты и гидразиннитрата. Взаимодействие гидразиннитрата с продуктами радиационного и термического разложения водных растворов HNO₃ приводит к накоплению солеобразующих катионов аммония и потенциально взрывоопасной азотистоводородной кислоты. Для выбора оптимальных условий проведения технологических операций с содержащими макроколичество гидразиннитрата растворами азотной кислоты и обеспечения взрывобезопасности этих процессов необходимо знание кинетики радиационно-термического разложения гидразиннитрата, а также данные по накоплению основных продуктов его окисления.

Для изучения радиационно-термического разложения гидразиннитрата проведена серия облучений водных растворов на установке Co⁶⁰ ИФХЭ РАН, содержащих 2 моль/л и 0,2 и 1 моль/л гидразиннитрата при мощности дозы 1,2 Гр/с и температурах от 40 до 80°C.

Изменение концентраций гидразиннитрата и его продуктов в зависимости от поглощенной дозы представлено в табл.1.

Таблица 1

Изменение концентраций гидразиннитрата ($\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$), азотистоводородной кислоты (HN_3) и ионов аммония (NH_4^+) в 2 моль/л HNO_3 со временем облучения при мощности дозы 1,2 Гр/с и температуре 40 °С.

Время, часы	Доза, кГр	Концентрация, моль/л		
		$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	HN_3	NH_4^+
0	0	0,2	0	0
4	17,3	0,18	0,015	0,008
8	34,5	0,15	0,025	0,02
12	52	0,13	0,04	0,027
20	86,4	0,09	0,06	0,046
30	129,6	0,05	0,062	0,056
40	173	0,018	0,06	0,07
50	216	0,005	0,04	0,072
60	259	0	0,01	0,072

Зависимости линейны в координатах $\lg[\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3]=f(\tau_{\text{обл.}})$. По наклону прямых определены эффективные константы скорости реакции k псевдопервого порядка, которые не зависят от начальной концентрации гидразиннитрата и мало меняются с температурой, как представлено в табл. 2.

Таблица 2

Эффективные константы скорости ($k \times 10^2, \text{ч}^{-1}$) радиационно-химического разложения гидразина в 2 моль/л HNO_3 при мощности дозы 1,2 Гр/с.

Температура, °С		
40	60	80
3,3	3,3	4,1

Основными жидкофазными продуктами разложения гидразина в азотнокислотных растворах являются азотистоводородная кислота и ионы аммония. Азотистоводородная кислота является промежуточным продуктом окисления гидразина и расходуется в реакциях с продуктами радиационного и термического разложения водных растворов HNO_3 с образованием N_2 и N_2O (1,2,3), поэтому концентрация HN_3 проходит через максимум, затем снижается и стремится к нулю при израсходовании гидразина.

При всех экспериментальных условиях сумма начальных радиационно-химических выходов азотистоводородной кислоты и

ионов аммония близка к начальному радиационно-химическому выходу разложения гидразина.

Литература

1. Колтунов В.С., Никольский В.А., Агереев Ю.П. Кинетика окисления гидразина азотной кислотой в водном растворе // Кинетика и катализ, 1962, т.3, вып.6, с.877-881.
2. Зильберман Б.Я., Лелюк Г.А., Машкин А.Н., Ясновицкая А.Н. Об окислении гидразина в азотно-кислых средах. // Радиохимия, 1988, №6, с.833-837.
3. Колтунов В.С., Марченко В.И. Кинетика окисления гидразина азотистой кислотой. // Кинетика и катализ. 1966, т.7, вып. 2, с 224-229.

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАЗИННИТРАТА В ВОДНОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ. 2. КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ.

Егоров Г.Ф., Белова Е.В., Тхоржницкий Г.П., Тананаев И.Г.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
РАН,*

119991, Москва, Ленинский пр-кт, 31, кор.4

тел.: (495) 955 40 18, e-mail: bl174@bk.ru

For a choice of optimum conditions for carrying out technological operations with nitric acid solutions containing macro-quantity of hydrazine nitrate and for explosion safety maintenance of these processes it is necessary to know the kinetics of radiation-thermal hydrazine nitrate decomposition, and also data on accumulation of its basic oxidation products.

For the research of radiation-thermal hydrazine nitrate decomposition a set of irradiations was carried out with 8 moles per liter nitric acid solutions, containing 0,2 and 1 moles per liter hydrazine nitrate using IPCE RAS Co⁶⁰ installation with the dose rate 1,2 Gy/s and temperature range from 40 to 80°C.

The changes of hydrazine nitrate and its products concentrations on growing the dose absorbed are shown in the table 1.

Radiation-chemical yield of hydrazine decomposition, calculated from initial sites of dose dependences, as it is shown in the table 2, hardly varies within temperature interval investigated in 2 moles per liter HNO₃ solutions, increases, whereas in 8 moles per liter HNO₃ it increases

significantly at temperatures above 60°C, so is for effective rate constants of hydrazine decomposition.

According to initial yields of the main products there are 0,6 moles of HN_3 and 0,4 moles of NH_4^+ , arising from 1 mole of decomposed hydrazine, as it is shown in the table 2. The mole ratio of these products formation during gamma irradiation changes because of HN_3 decomposition and becomes 0,25–0,4 moles of each product per 1 mole of decomposed hydrazine at the dose of their maximal accumulation, which corresponds to data of the work [1].

Для выбора оптимальных условий проведения технологических операций с содержащими макроколичество гидразиннитрата растворами азотной кислоты и обеспечения взрывобезопасности этих процессов необходимо знание кинетики радиационно-термического разложения гидразиннитрата, а также данные по накоплению основных продуктов его окисления.

Для изучения радиационно-термического разложения гидразиннитрата на установке Co^{60} ИФХЭ РАН была проведена серия облучений водных растворов, содержащих 8 моль/л HNO_3 и 0,2 и 1 моль/л гидразиннитрата при мощности дозы 1,2 Гр/с и температурах от 40 до 80°C.

Изменение концентраций гидразиннитрата и его продуктов в зависимости от поглощенной дозы представлено в табл.1

Таблица 1

Изменение концентраций гидразиннитрата ($\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$), азотистоводородной кислоты (HN_3) и ионов аммония (NH_4^+) со временем облучения при мощности дозы 1,2 Гр/с и температуре 40 °С.

Время, часы	Доза, кГр	Концентрация, моль/л		
		$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	HN_3	NH_4^+
0	0	0,2	0	0
4	17,3	0,162	0,02	0,010
8	34,5	0,13	0,032	0,025
12	52	0,10	0,045	0,038
20	86,4	0,065	0,048	0,052
30	129,6	0,02	0,030	0,062
40	173	0	0,012	0,070
50	216	0	0,003	0,072
60	259	0	0	0,072

Радиационно-химический выход разложения гидразина рассчитанный по начальным участкам дозовых зависимостей, как

видно из табл.2, мало меняется в интервале исследуемых температур в 2 моль/л растворах HNO_3 и возрастает в 8 моль/л растворах HNO_3 при температуре выше 60°C , как и эффективные константы скорости разложения гидразина.

Таблица 2

Начальные радиационно-химические выходы разложения гидразина и накопления его продуктов в растворах HNO_3 , G(молекул/100 эВ)

[HNO_3] моль/л	Тем-ра, $^\circ\text{C}$	G ($-\text{N}_2\text{H}_4$)	G(HN_3)	G(NH_4^+)
2	40	11,6	7,0	4,0
	60	11,6	7,2	4,4
	80	13,9	8,3	5,2
8	40	11,6	7,2	4,1
	60	12,7	7,5	4,7
	80	19,8	11,6	7,2

В соответствии с начальными выходами указанных продуктов на 1 моль разложившегося гидразина образуется 0,6 молей HN_3 и 0,4 моля NH_4^+ , как представлено в табл. 2. В процессе гамма-облучения отношение данных продуктов изменяется из-за разложения HN_3 и составляет при дозе их максимального накопления 0,25–0,4 молей каждого продукта на 1 моль разложившегося гидразина, что соответствует данным работы [1].

Литература

1. Белова Е.В., Егоров Г.Ф. Радиационно-химическое поведение гидразиннитрата в водных растворах азотной кислоты. // Атомная энергия, 1997, т.83, вып.2, с.148-153.

ЭКСТРАКЦИЯ ЕВРОПИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.И.Стеблевская, М.А.Медков, Добридень С.П.
*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г.
 Владивосток*

Extraction of europium with benzene and hexane from chloride solution in the presence of pyromellitic acid and polyfunctional organic compounds was studied. Dependences of europium distribution coefficients on pH of the aqueous phase and concentration of pyromellitic acid and

polyfunctional organic phase in both organic and aqueous phase were investigated. Efficient saturated europium extraction systems for synthesis of mixed-ligand complex compounds and materials based on europium oxides were determined.

Исследованию комплексообразования РЗЭ, в частности европия, с моно- и полифункциональными органическими соединениями уделяется большое внимание. В частности, некоторые органические кислоты образуют устойчивые комплексы с ионами РЗЭ в неводных средах и давно широко используются в качестве эффективных экстрагентов. Особое значение исследование новых экстракционных систем с органическими кислотами приобретает в последнее время в связи с возможностью их использования в качестве прекурсоров различного рода функциональных материалов пиролизом экстрактов [1,2], а также для непосредственного синтеза смешанных комплексных соединений РЗЭ [3]. Известно [4], что хелатирование с последующим выделением комплексных соединений РЗЭ, в том числе и с органическими кислотами, из водных растворов эффективно происходит при повышении рН до 6-8, однако часто при этом раньше происходит гидролиз ионов РЗЭ. В таком случае весьма эффективным может стать экстракционный метод синтеза смешаннолигандных комплексных соединений РЗЭ. Причем, органические кислоты, в составе молекул которых имеется несколько пар донорных групп, при взаимодействии с солью металла могут выполнять роль мостиковых, что приводит к образованию полиядерных соединений. Как установлено [5], при химическом взаимодействии таких соединений в различных состояниях: твердом, парогазовом, в водных или органических средах происходит самопроизвольное образование наноструктур. Вышеперечисленные аспекты обуславливают возрастающий интерес к исследованию условий комплексообразования европия с моно- и полифункциональными лигандами и их поведения в экстракционных системах.

Настоящее сообщение посвящено исследованию экстракции европия из водных растворов в присутствии 1,2,4,4 – бензолтетракарбоновой (пиромеллитовой) (ПМ) кислоты. Экстракцию осуществляли β-дикетонами (ацетилацетоном (АА) и дибензоилметаном (ДБМ)) в бензоле и гексане из хлоридных растворов, содержащих ПМ. В качестве дополнительных лигандов в водную фазу вводили полифункциональные органических соединения – акриламид (ААм), фенантролин (ФЕН), трис-(гидроксиметил)-аминометан (ТГМАМ), в органическую фазу –

дифенилгуамидин (ДФГА), дипиридил (ДП), трифенилфосфиноксид (ТФФО), метилгексилкетон (МГК), октанол (ОК).

Определены зависимости коэффициента распределения европия от величины рН водной фазы. На рис.1 для примера приведены данные исследования экстракции европия бензолом от концентрации ТФФО из хлоридных растворов в присутствии ПМ при рН=5 и при рН=7. Увеличение значения рН до 6-8 приводит к значительному росту коэффициентов распределения, но при достижении рН=7,5 - 8 в ряде случаев при проведении экстракции создаются дополнительные трудности, связанные с гидролизом европия и невозможностью разделения фаз. Поэтому экстракцию европия в исследуемых системах проводили при рН=7. Однако и в этом случае процессы гидролиза наблюдались в экстракционных системах с ФЕН, ТГМАМ, ААм, ТФФО при экстракции европия бензолом или гексаном из водных растворов с пиромеллитовой кислотой.

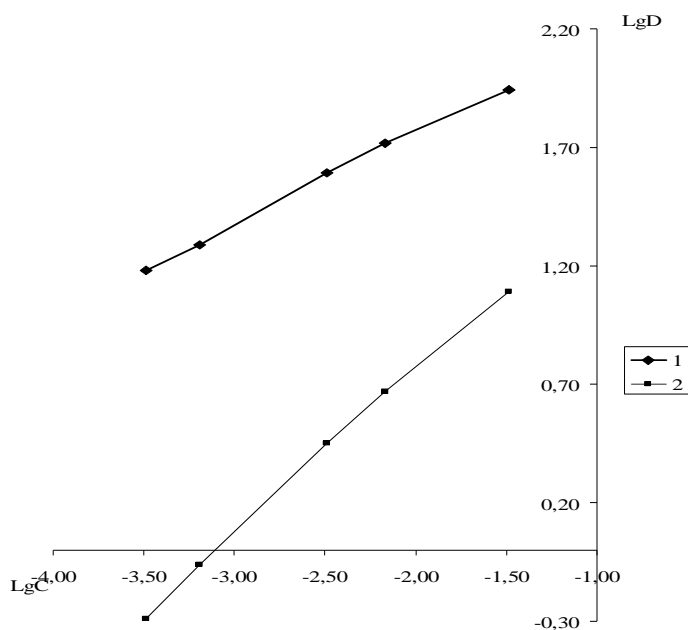


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения европия в присутствии ПМ от концентрации ТФФО при рН водной фазы: 1- рН=7 и 2- рН=5. Исходные концентрации, моль/л: Eu^{3+} - $6,3 \cdot 10^{-3}$; ПМ - $1,0 \cdot 10^{-3}$; ТФФО - $3,59 \cdot 10^{-1}$;

Изучена зависимость коэффициентов распределения европия в указанных экстракционных системах при варьировании концентраций пиромеллитовой кислоты и полифункциональных лигандов как в органической, так и в водной фазах. Установлено, что коэффициенты распределения европия в присутствии пиромеллитовой кислоты с

ростом концентрации в ТБФ, ТФФО, ДП, ФЕН,ДФГА значительно возрастают (рис.1). При введении в органическую фазу АА, МГК или ОК при экстракции бензолом или бензольными растворами ТБФ реализуются также высокие значения коэффициентов распределения европия в присутствии в водной фазе ПМ (рис.2). При добавлении в водную фазу наряду с ПМ еще и ТГМАМ, участвующего, как показали исследования экстрактов методами ИК и люминесцентной спектроскопии, в образовании экстрагирующихся комплексов европия и одновременно поддерживающего эффективное значение рН водной фазы, наблюдается увеличение коэффициентов распределения примерно в два раза. Показано, что в органическую фазу при экстракции европия бензолом или гексаном из водных хлоридных растворов в присутствии ПМ переходят смешаннолигандные комплексные соединения европия с ПМ и нейтральными лигандами: ДП, ФЕН, ТБФ, ТФФО. При экстракции бензольными растворами АА и ДБМ в органической фазе образуются смешаннолигандные комплексные соединения европия с указанными β -дикетонами и ПМ различного состава.

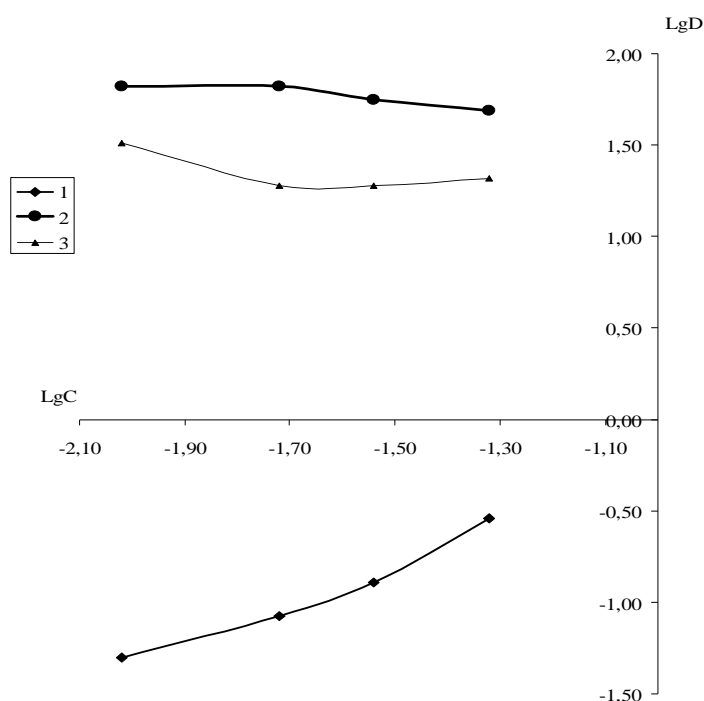


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения европия из хлоридных растворов в присутствии ПМ от концентрации МГК в гексане: 1- рН=5, 2- рН=7 и 3- рН=7 в присутствии в органической фазе 20 %-ного АА (3). Исходные концентрации, моль/л: Eu^{3+} - $6,3 \cdot 10^{-3}$; ПМ - $1,0 \cdot 10^{-3}$; МГК - $9,53 \cdot 10^{-2}$; АА - $1,82 \cdot 10^{-1}$.

В результате проведенных исследований определены эффективные насыщенные экстракционные системы европия, являющиеся прекурсорами функциональных материалов на основе оксидов европия, а также синтезированы экстракционным методом смешанные комплексные соединения европия с пиромеллитовой кислотой и дипиридиллом или фенантролином, или фосфорсодержащими нейтральными лигандами (ТБФ и ТФФО),ДФГА. Опробована возможность получения методом пиролиза экстрактов из насыщенных экстракционных систем объемных образцов на основе оксидов европия, а из экстрактов с фосфорсодержащими экстрагентами – фосфатов европия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холькин А.И., Адрианова Т.Н., Полякова К.П. // Хим. Технология. 2001. № 4. С. 3.
2. Патрушева Т.Н., Холькин А.И., Меньшиков В.В., Юрьев Д.М., Буторин, А.С., Никулин М.Я. // Химическая технология. 2005. № 2. С.2.
3. Lis S., But S., Meinrath G. / J. All. Comp. 2004. V.374. №1-2. P. 366.
4. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука. 1980. 350 с.
5. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. // Успехи химии. 2005. Т.74. № 7. С.651.

ЭКСТРАКЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ОКТАНОЛАМИ И ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА

Тюремнов А.В.^а, Громов П.Б.^б, Копкова Е.К.^б, Щелокова Е.А.^б
*^аИнститут общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова
РАН*

117907 Москва, Ленинский пр.д.31

*^бИнститут химии и технологии редких элементов и
минерального сырья им И.В. Тананаева РАН*

*184209 Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 26а,
Академгородок*

Solvent extraction nitric, hydrochloric, sulfuric and phosphoric acids by the higher aliphatic spirits: octanol and its isomers (octanol-2 and iso-octanol) are studied. The physico-chemical properties of extracts and

extraction characteristics are investigated. The possibility of industrial utilization of the given class extracting agents for extraction of sulfuric and phosphoric acid from the fulfilled and technical solutions for the production of solutions acids of various degrees of purification is shown.

Минеральные кислоты (МК) наряду с применением в различных синтезах промышленной химии и химических процессах являются одними из наиболее эффективных и часто используемых выщелачивающих реагентов при переработке полиметаллического сырья, поскольку они обеспечивают эффективное вскрытие минералов и удобную последующую переработку образующихся технологических растворов. Применение МК позволяет комплексно использовать все составляющие сырья, а также получать химически чистые и высокочистые продукты. Однако при этом образуются промежуточные и отработанные кислотные стоки, из которых часто необходимо извлекать кислоты, как с целью обезвреживания растворов, так и для последующего, либо повторного их использования.

Как показывает мировая практика, одним из наиболее эффективных и высокопроизводительных способов выделения кислот из растворов может являться жидкостная экстракция с использованием различных органических реагентов. В течение последних 40 лет были предложены экстракционные методы очистки МК, как экстракцией примесей, так и экстракцией самих кислот. Наиболее эффективными экстрагентами для кислот являются экстрагенты относящиеся к классам: нейтральных кислородсодержащих (спирты, кетоны), фосфорсодержащих (три-н-бутилфосфат, фосфиноксиды) и аминов [1-5].

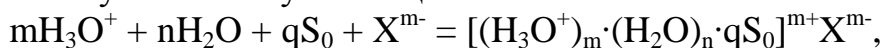
В России и за рубежом наиболее изучено и освоено в промышленности применение в качестве экстрагента для фосфорной и серной кислот три-н-бутилфосфата. Однако данный экстрагент имеет ряд недостатков: высокая плотность насыщенных экстрактов, растворимость в водной фазе, а также возможность гидролиза и разложения в сильноокислых средах. Алифатические спирты лишены этих недостатков, они устойчивы, имеют низкую плотность экстрактов и низкую растворимость в водных и водно-солевых растворах. Поэтому интерес к алифатическим спиртам как эффективным промышленным экстрагентам все более возрастает.

Настоящая работа посвящена изучению экстракции минеральных (серной, соляной, азотной и фосфорной) кислот высокомолекулярными одноатомными алифатическими спиртами с

различным строением углеводородного радикала: н-октанолом и его изомерами (октанолом-2 и изо-октанолом).

В работе исследованы основные физико-химические свойства (плотность и вязкость) экстрактов МК. Найдены эмпирические зависимости этих параметров необходимые для расчета материальных потоков и оборудования при проектировании промышленного производства.

Изучен химизм экстракции МК спиртами методами ПМР и ИК-спектроскопии. Установлено, что экстракция протекает по гидратно-сольватному механизму по общей схеме:



где $\text{X}^{\text{m}-}$ - анион экстрагируемой кислоты, S_0 - молекула экстрагента в органической фазе.

Были получены данные по экстракционному равновесию в системе МК - спирты. На рис. 1. представлены изотермы экстракции азотной, соляной, серной и фосфорной кислот н-октанолом.

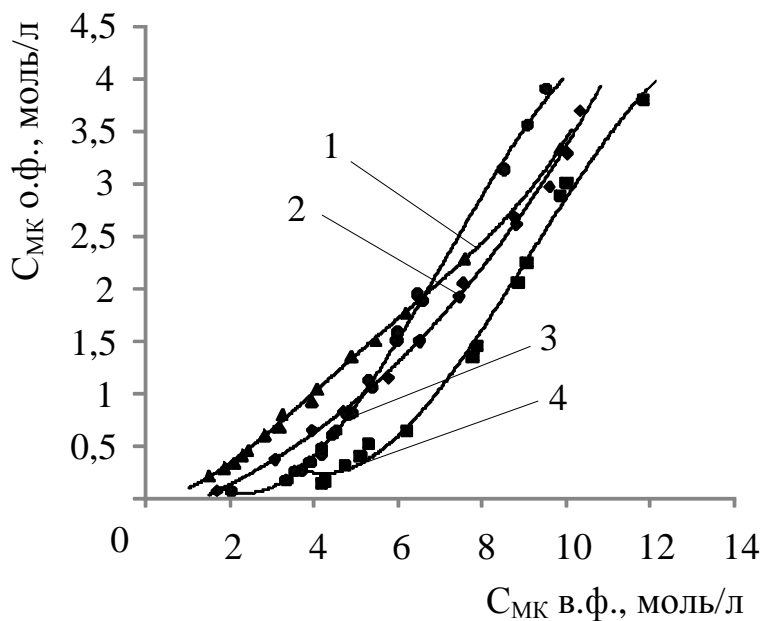


Рис.1. Изотермы экстракции МК н-октанолом (1 – HNO_3 , 2 – HCl , 3 – H_2SO_4 , 4 – H_3PO_4)

Как видно из представленных данных экстракция МК в области низких концентраций зависит от основности кислоты: из разбавленных растворов кислот одноосновные кислоты экстрагируются лучше, чем двух- и трехосновные. Это очевидно связано с особенностями форм нахождения кислот в водных растворах. Для основных кислот независимо от их содержания характерно наличие однозарядных анионов (Cl^- , NO_3^-), для

многоосновных в зависимости от их содержания возможно наличие нескольких форм анионов: одно- и двухзарядных анионов для серной кислоты (HSO_4^- , SO_4^{2-}) и одно-, дву- и трехзарядный анионы для фосфорной кислоты (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}). С увеличением концентрации серной и фосфорной кислот преобладающей формой нахождения в растворах являются анионы $[\text{HSO}_4^-]$ и $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$. Очевидно этим и объясняется ход изотерм экстракции МК алифатическими спиртами.

В ряду изученных производных октанола экстракционная способность по отношению к МК незначительно зависит от положения функциональной группы и уменьшается с разветвлением углеводородного радикала: $\text{C}_8 \cong \text{C}_{8-2} > \text{C}_{8-i}$

Полученные результаты экстракции МК были использованы, в частности, для регенерации серной кислоты из упаренных маточных растворов цеха меди АО «Комбинат Североникель» ОАО «КГМК» с целью возврата очищенного раствора кислоты в цикл электролиза меди. Создана опытно-промышленная установка (экстракционный каскад) для выделения очищенных растворов из экстракционной фосфорной кислоты производства суперфосфата. После фильтрации и концентрировании реэкстракта ФК возможно получение бесцветных растворов ФК классификации «ХЧ».

Стадии разработки технологий включали в себя: построение экстракционных зависимостей, изучение поведения примесей (катионов и анионов) и кислот при их совместной экстракции спиртами, расчет материального баланса, испытания на лабораторной экстракционной установке непрерывного действия с целью проверки экстракционных параметров (число ступеней, соотношения водной и органической фаз для стадий экстракции, промывки, реэкстракции) и оценки степени очистки получаемых растворов кислот. В качестве экстрагентов на лабораторном каскаде были использованы н-октанол и изо-октанол.

Регенерация МК из отработанных растворов и возврат их в производственный процесс позволяет не только снизить потери и сократить расход дорогостоящих кислот, но и предотвратить вредные выбросы их в гидросферу и снизить экологическую нагрузку на природную среду. Получение экстракционным методом из технических МК растворов более высокого качества также является все более актуальным по причине роста потребления и удорожания химически чистого и высокочистого сырья в мировом химическом производстве.

Литература:

- [1] Николотова З.И., Карташова Н.А. Справочник по экстракции. М.: «Атомиздат», 1976. 598 с.
- [2] Извлечение минеральных кислот триоктиламином. Recovery of mineral acids by trioctylamine / Wisniewski Maciej, Prochaska Krystyna // Proceedings of the 18 International Symposium on Physico-Chemical Methods of the Mixtures Separation «Ars separatoria 2003», Zloty Potok n. Czestochowa, June 2-5, 2003. - Bydgoszcz etc., 2003. - С. 207-209.
- [3] Михайличенко Г.П. Экстракция минеральных кислот три-н-октилфосфиноксидом // Радиохимия. – 1970. – Вып.12. – С.594.
- [4] Экстракционная очистка фосфорной кислоты с использованием центробежных экстракторов / Багнавец Н.Л. // 5 Всероссийская научно-техническая конференция «Новые химические технологии: производство и применение», Пенза, авг., 2003: Сборник статей. - Пенза, 2003. - С. 8-10.
- [5] Naito K., Suzuki. J. Механизм экстракции некоторых кислот три-н-бутилфосфатом // Phys. Chem. – 1962. – Вып.66. С.983-988.

**ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ
И СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ НЕЙТРАЛЬНЫМИ
ЭКСТРАГЕНТАМИ**

Туранов А. Н.*, Карандашев В. К.**, Баулин В. Е.***

*Институт физики твердого тела РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, turanov@issp.ac.ru

**Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, karap@ipmt-hpt.ac.ru

***Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, baulin@iras.ac.ru

The extraction of microquantities of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y from HNO₃ and HCl solutions by tetraphenylmethylenediphosphine dioxide, diphenyl[diethylcarbamoylmethyl] phosphine oxide, dibutyl[diethylcarbamoylmethyl]phosphine oxide, N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide and N,N'-dimethyl-N,N'-diphenyldigly-colamide in the presence of ionic liquids (IL) - 1-butyl-3-

methylimidazolium hexafluorophosphate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)-sulfonyl]imide has been studied. The effect of HNO_3 and HCl concentration in the aqueous phase and that of the extractant concentration in the organic phase on the extraction of metal ions is considered. The stoichiometry of the extracted complexes has been determined. A considerable synergistic effect was observed in the presence of ILs in the organic phase. This effect is connected with the hydrophobic nature of the IL anion. The macroporous polymeric resin impregnated with mixtures of ILs and neutral extractants can be exploited for rare-earth elements preconcentration from aqueous solutions.

В последнее время значительно возрос интерес к использованию ионных жидкостей (ИЖ) - некоторых органических солей, жидких при комнатной температуре - в процессах экстракционного концентрирования и разделения органических и неорганических соединений. В отличие от традиционных органических растворителей ИЖ негорючи, нетоксичны, имеют пренебрежимо малое давление паров, обладают высокой электропроводностью.

Изучено межфазное распределение микроколичеств нитратов и хлоридов La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y между водными растворами HNO_3 и HCl и растворами бидентатных фосфорорганических соединений - диоксида тетрафенилметилendifосфина (ТФМДФО), оксидов дифенил(диэтилкарбамоилметил)фосфина (Ph_2Et_2) и дибутил(диэтилкарбамоилметил)фосфина (Bu_2Et_2), а также тридентатных амидных экстрагентов - N,N,N',N'-тетраоктилдигликоль-амида (ТОДГА) и N,N'-диметил-N,N'-дифенилдигликольамида (ДФДМДГА) в органических растворителях в присутствии ионных жидкостей - гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF_6) и бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImTf_2N), а также их аналогов с катионами додецилдифенилэтил-фосфония ($[\text{EtC}_{12}\text{H}_{25}\text{Ph}_2\text{P}]^+$), бутилдифенилэтилфосфония ($[\text{BuEtPh}_2\text{P}]^+$) и метилтриоктиламмония ($[\text{MeOct}_3\text{N}]^+$).

Показано, что при экстракции смесями исследованных нейтральных экстрагентов (L) и ИЖ в дихлорэтаноле значительно увеличивается извлечение РЗЭ(III) в органическую фазу. Наблюдаемый синергетический эффект может быть связан с замещением ионов NO_3^- или Cl^- в сольватах, экстрагируемых в отсутствие ИЖ, более гидрофобными анионами Tf_2N^- или PF_6^- . Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов.

Природа ИЖ оказывает существенное влияние на эффективность извлечения РЗЭ в органическую фазу. Поскольку увеличение гидрофобности анионной части ИЖ способствует увеличению гидрофобности экстрагируемого комплекса РЗЭ(III) и переходу его в органическую фазу, эффективность экстракции РЗЭ(III) растворами L в присутствии бис(трифторметилсульфонил)имидов VMIm^+ или $[\text{BuEtPh}_2\text{P}]^+$ выше, чем в случае соответствующих гексафторфосфатов. С другой стороны, для ИЖ с одинаковым анионом увеличение гидрофобности катионного компонента приводит к снижению равновесной концентрации анионного компонента ИЖ в водной фазе и может привести к уменьшению эффективности экстракции РЗЭ(III). По-видимому, по этой причине величина D_{Ln} увеличивается в ряду гексафторфосфатов: $[\text{MeOct}_3\text{N}]^+ < [\text{BuEtPh}_2\text{P}]^+ < \text{VMIm}^+$, а также бис(трифторметилсульфонил)имидов: $[\text{EtC}_{12}\text{H}_{25}\text{Ph}_2\text{P}]^+ < [\text{BuEtPh}_2\text{P}]^+ < \text{VMIm}^+$ по мере уменьшения гидрофобности катионной части ИЖ.

Величина синергетического эффекта при экстракции РЗЭ(III) растворами L и ИЖ увеличивается в ряду $\text{HClO}_4 < \text{HNO}_3 < \text{HCl}$, что соответствует увеличению в этом ряду разницы между величинами энергии гидратации аниона ИЖ и анионов соответствующих кислот. Отмечено, что РЗЭ(III) экстрагируются смесями ТФМДФО и ИЖ из 3М раствора HCl более эффективно, чем из 3М раствора HNO_3 , в то время как без ИЖ раствор ТФМДФО в дихлорэтано экстрагирует РЗЭ(III) из раствора HCl значительно менее эффективно, чем из раствора HNO_3 .

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 или HCl на эффективность экстракции РЗЭ(III) растворами L в присутствии ИЖ. Снижение D_{Ln} при увеличении концентрации кислот в водной фазе может быть связано с тем, что увеличение $[\text{H}^+]$ в водной фазе сопровождается экстракцией кислот HPF_6 и HTf_2N , приводящей к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе и анионов ИЖ в водной.

Проведено сопоставление эффективности экстракции РЗЭ(III) исследованными экстрагентами в системах с ИЖ. Отмечено значительное увеличение экстракционной способности оксидов карбамоил-метилфосфинов при замене алкильных заместителей при атомах фосфора на арильные, что связано с проявлением эффекта арильного упрочнения экстрагируемых комплексов. В системах с ТФМДФО и Ph_2Et_2 наблюдается тенденция уменьшения D_{Ln} в ряду РЗЭ от La к Lu. Эффективность экстракции РЗЭ(III) смесями ТОДГА

или ДМДФДГА с ИЖ возрастает с увеличением атомного номера элемента.

Для извлечения РЗЭ(III) макропористыми полимерными сорбентами, импрегнированными смесями ИЖ с ТФМДФО, Ph₂Et₂, ТОДГА или ДМДФДГА не требуется высокой концентрации HNO₃ или HCl в водной фазе.

Представленные данные показали, что эффективность извлечения РЗЭ(III) из нитратных и хлоридных растворов полифункциональными нейтральными экстрагентами в экстракционных и сорбционных системах значительно возрастает в присутствии ионных жидкостей, что может быть использовано для концентрирования этих элементов.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ И СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СТРОНЦИЯ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОДАНДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Туранов А. Н.*, Карандашев В. К.** , Баулин В. Е.***

**Институт физики твердого тела РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, turanov@issp.ac.ru*

***Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, karan@ipmt-hpm.ac.ru*

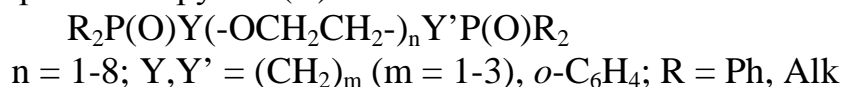
****Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, baulin@iras.ac.ru*

The extraction of Sr(II) from aqueous solutions by phosphoryl-containing podands in the presence of ionic liquids (IL) - 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluoro-phosphate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide has been studied. The effect of HNO₃ and HCl concentration in the aqueous phase and that of the extractant concentration in the organic phase on the extraction of Sr(II) is considered. The stoichiometry of the extracted complexes has been determined. A considerable synergistic effect was observed in the presence of ILs in the organic phase. This effect is connected with the hydrophobic nature of the IL anion. The macroporous polymeric resin impregnated with mixtures of ILs and phosphoryl-containing podands can be exploited for Sr(II) preconcentration from aqueous solutions.

Известно, что ациклические аналоги краун-эфиров - поданды обладают значительно меньшей комплексообразующей способностью по отношению к ионам металлов по сравнению со своими макроциклическими аналогами. Однако комплексообразующая способность линейных полиэфирных лигандов может быть существенно повышена путем замены концевых алкильных групп дополнительными донорными центрами - амидными или фосфорильными группами. Ранее было показано, что фосфорилсодержащие поданды обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к щелочным, щелочноземельным и редкоземельным элементам. Это связано с возможностью гибкой молекулы поданда принимать в процессе комплексообразования псевдомacroциклическую конформацию.

Известно, что экстракционная способность макроциклических соединений по отношению к стронцию резко повышается при использовании в качестве растворителя ионных жидкостей (ИЖ) - некоторых органических солей, жидких при комнатной температуре.

Изучено межфазное распределение стронция между водными растворами HNO_3 и HCl и растворами фосфорилсодержащих подандов (ФСП) в органических растворителях в присутствии ионных жидкостей - гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF_6) и бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImTf_2N). Структура исследованных ФСП варьировалась в широких пределах путем изменения длины полиэфирной цепи (n), природы мостика между эфирным атомом кислорода и PO-группой (Y), а также природы заместителя при фосфорильной группе (R):



Показано, что при экстракции смесями ФСП и ИЖ в дихлорэтаноле значительно увеличивается извлечение $\text{Sr}(\text{II})$ в органическую фазу. Это может быть связано с замещением ионов NO_3^- в комплексах, экстрагируемых в отсутствие ИЖ, более гидрофобными анионами Tf_2N^- или PF_6^- . Поскольку увеличение гидрофобности анионной части ИЖ способствует увеличению гидрофобности экстрагируемого комплекса $\text{Sr}(\text{II})$ и переходу его в органическую фазу, эффективность экстракции $\text{Sr}(\text{II})$ растворами ФСП в присутствии BMImTf_2N выше, чем в случае соответствующего гексафторфосфата.

Рассмотрено влияние строения ФСП, концентрации ИЖ и ФСП в органической фазе на эффективность экстракции Sr(II), определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Снижение D_{Sr} при увеличении концентрации HNO_3 и HCl в водной фазе может быть связано с тем, что увеличение $[H^+]$ в водной фазе сопровождается экстракцией кислот HPF_6 и HTf_2N , приводящей к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе и анионов ИЖ в водной.

Проведено сопоставление эффективности экстракции Sr(II) исследованными ФСП и краун-эфирами в системах с ИЖ. Отмечено, что некоторые ФСП экстрагируют Sr(II) более эффективно, чем дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6). Так, при экстракции 0.01 М растворами ДЦГ18К6 и оксида дифенил[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил]фосфина в дихлорэтаноле в присутствии 0.05 М $BMImTf_2N$ из водного раствора $SrCl_2$ величины D_{Sr} составляют 0.3 и $1.5 \cdot 10^3$ соответственно.

Рассмотрено влияние состава водной фазы и соотношения ФСП и ИЖ в фазе макропористого полимерного сорбента, импрегнированного смесями ИЖ с ФСП, на эффективность извлечения Sr(II).

Представленные данные показали, что эффективность извлечения Sr(II) из водных растворов фосфорилсодержащими подандами в экстракционных и сорбционных системах значительно возрастает в присутствии ионных жидкостей, что может быть использовано для концентрирования стронция.

ЭКСТРАКЦИЯ ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ СМЕСЯМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф., Бусыгина Н.С.
*Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова.
119517, Москва, пр. Вернадского, д. 86, www.mitht.ru*

Одним из источников получения галлия и индия являются сернокислые растворы выщелачивания ряда производств. Такие же растворы получают при кислотной переработке различного вида отходов полупроводникового производства и также достаточно часто

в процессе пробоподготовки при аналитических определениях галлия и индия.

Сложный состав указанных объектов, наличие мешающей матрицы порождает значительные трудности, а иногда делает невозможным, получение надежных результатов при их анализе. Одним из перспективных путей решения данной проблемы и, прежде всего, устранение матричного эффекта является использование методов извлечения, концентрирования и разделения, в частности, экстракции. К сожалению, набор эффективных и доступных экстрагентов для её применения довольно ограничен. Отсюда следует, что поиск новых, а также повышение эффективности уже существующих экстрагентов является важной практической задачей, требующей разрешения. Использование таких экстрагентов позволяет значительно повысить эффективность пробоподготовки, чувствительность и достоверность аналитических определений элементов.

Для экстракции из сернокислых растворов, в которых галлий и индий существуют преимущественно в катионной форме, наиболее часто применяют катионообменные реагенты, например, ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК, *HR*). Она позволяет извлекать металлы с высокими коэффициентами распределения, но в тоже время недостаточно селективно. Для реэкстракции металлов из нее осуществляют агентами, способными к комплексообразованию, обычно, соляной кислотой. Использование последней приводит к некоторым технологическим затруднениям при дальнейшей переработке и утилизации полученных растворов

Для устранения указанных недостатков предложено использовать смеси Д2ЭГФК с экстрагентами кислотного типа. Данные по экстракционным свойствам таких смесей ограничены и достаточно противоречивы. Одним из мало исследованных путей решения данной проблемы является использование различных смесей Д2ЭГФК с другими фосфорорганическими кислотами (ФОК). Принимая во внимание различие в силе (значениях pK_a), можно предположить существенное влияние ФОК на скорость установления экстракционного равновесия, полноту и селективность извлечения, характер реэкстракции и ряд других практически важных характеристик. Особое внимание было уделено изучению возможности отказа от использования соляной кислоты и других нежелательных реагентов в качестве реэкстрагентов, поскольку в этом случае значительно упрощается существующая технологическая схема дальнейшего использования реэкстрактов и промывных вод.

Изучено влияние ФОК на примере смесей Д2ЭГФК с фосфиновыми кислотами (HR^*). В качестве последних, использовали изододecilфосфетановую (ИДДФК) и диизооктилфосфиновую (ДИОФК) кислоты.

Изучена экстракция галлия и индия смесями Д2ЭГФК с ИДДФК и ДИОФК, а также ИДДФК и ДИОФК. Экстракцию проводили из растворов близких по составу к технологическим растворам ряда производств, способных служить дополнительными источниками получения галлия и индия. Весовое соотношение галлий:индий в них изменяли от 1:6,5 до 3,5:1. Экстрагентами служили растворы с постоянной объемной концентрацией смеси фосфорорганических кислот, равной 15 об. %, но с переменным соотношением между её составляющими.

Экспериментальные данные показали, что характер влияния модифицирующей добавки сильно зависит от природы и концентрации экстрагируемого металла и используемой бинарной смеси экстрагентов.

В случае галлия, независимо от состава бинарной смеси ФОК, наблюдается уменьшение извлечения металла, причём явно не пропорциональное концентрации каждой кислоты в смеси. Такой характер изменения величин коэффициентов распределения указывает на отрицательное влияние (антагонистический эффект) добавки более слабой фосфорорганической кислоты. С уменьшением силы добавляемой кислоты этот эффект проявляется более ярко. Возможно, наблюдаемое явление связано с уменьшением концентрации более реакционной формы экстрагента из-за образования смешанных димеров $HR \cdots HR^*$ при одновременном уменьшении объемной доли HR и увеличении HR^* .

Для индия в системах Д2ЭГФК с ИДДФК и ДИОФК, независимо от соотношения галлий:индий в водном растворе, наблюдается противоположное явление, т.е. синергетический эффект. Экспериментальные значения коэффициентов распределения для указанных смесей всегда больше соответствующих значений для индивидуальных фосфорорганических кислот. Данный эффект проявляется в большей мере в системе Д2ЭГФК с ИДДФК. В системе ИДДФК и ДИОФК для индия, как и для галлия, наблюдается антагонистический эффект.

Характер извлечения галлия и индия определяется составом смеси. Для смеси Д2ЭГФК с ИДДФК ряд извлечения галлия имеет вид $E_{HR^*} \ll E_{см} < E_{HR}$; Д2ЭГФК с ДИОФК — $E_{см} < E_{HR^*} < E_{HR}$; ИДДФК с ДИОФК — $E_{HR^*} < E_{см} < E_{HR}$ при $\omega_{HR^*} < 0,4$ и $E_{см} < E_{HR} < E_{HR^*}$ при

$\omega_{HR^*} > 0,4$. В случае индия для данных смесей ряды экстрагируемости соответственно выглядят так $E_{HR} < E_{HR^*} < E_{CM}$; $E_{HR^*} < E_{HR} < E_{CM}$ и $E_{HR^*} < E_{CM} < E_{HR}$. Анализ экспериментальных данных показывает, что для совместного извлечения галлия ($E > 90\%$) и индия ($E > 99\%$) следует использовать смеси на основе Д2ЭГФК с объемной долей более слабых органических кислот в бинарной смеси не более 0,27. Селективного извлечения индия при минимальном одновременном извлечении галлия ($E < 4\%$) можно добиться смесью Д2ЭГФК или ИДДФК с ДИОФК с объемной долей более сильной HR менее 0,33. Данная смесь эффективна при условии, что $V_o > V_b$. Таким образом, смеси Д2ЭГФК с указанными кислотами, как и их собственная смесь, можно использовать для частичного или полного извлечения галлия и индия;

Данные смеси кислот обладают лучшей разделяющей способностью по сравнению с индивидуальными кислотами. Они обеспечивают достижение весьма высоких коэффициентов разделения, которые значительно превышают соответствующие значения для наиболее сильной фосфорорганической кислоты в смеси. Для смеси Д2ЭГФК с ИДДФК отношение β_{CM} / β_{HR} составляет несколько десятков, а смеси Д2ЭГФК с ДИОФК — даже несколько сотен. В зависимости от поставленной задачи можно использовать ту или иную из рассмотренных систем, в том числе даже смесь ИДДФК с ДИОФК.

Разделяющая способность смесей также зависит и от соотношения металлов в водном растворе и содержания кислоты-модификатора в органическом растворе. Например, смесь 20 об. % Д2ЭГФК и 80 об. % ИДДФК из водного раствора с соотношением галлий:индий 3,5:1 извлекает 53,7% галлия и >99,99% индия, т.е. коэффициентов разделения равных ~ 1700 . Из раствора же с соотношением 1:6,5 извлекается уже 24,5% и 99,93% каждого металла, что соответствует коэффициенту разделения близкому к 4800. Такой характер зависимости разделения позволяет сделать вывод, что, используя соответствующую смесь фосфорорганических кислот с небольшим содержанием модифицирующей кислоты, можно добиться количественного удаления примеси одного элемента из другого.

Проведена оценка коэффициентов синергетности $K_{C_{Me}}$ различными способами. Показано, что характер влияния модифицирующей HR^* хорошо коррелирует со значениями $K_{C_{Me}}$, рассчитанных как логарифм отношения $D_{CM} / (D_{HR} + D_{HR^*})$. $K_{C_{Ga}}$ отрицательны и лежат в интервале от $-0,1$ до $-1,1$, они уменьшаются

с увеличением концентрации HR^* . Значения KC_{In} для смесей Д2ЭГФК с ИДДФК и ДИОФК положительны, а смеси ИДДФК с ДИОФК отрицательны. Для первых двух указанных смесей характер их изменения с увеличением концентрации HR^* противоположен тому, что наблюдается для третьей смеси и всех смесей с галлием. Различие в значениях КС галлия и индия возрастает в ряду ИДДФК-ДИОФК < Д2ЭГФК- ИДДФК < ИДДФК- ДИОФК.

По полученным значениям КС рассчитан ряд синергетических параметров ($\Delta KC_{In-Ga} = KC_{In} - KC_{Ga}$ и $OKC_{In/Ga} = KC_{In}/KC_{Ga}$) и найдена их связь с коэффициентом разделения ($lg\beta_{In/Ga}$). Установлено, что с увеличением объемной доли модифицирующей добавки HR^* в смесях Д2ЭГФК с ИДДФК и ДИОФК все значения параметров возрастают, причем они достаточно хорошо согласуются между собой независимо от соотношения галлия:индий в исходном водном растворе.

Взаимосвязь между ΔKC_{In-Ga} и $lg\beta_{In/Ga}$ описывается следующим простым выражением: $\Delta KC_{In-Ga} = lg\beta_{In/Ga} + lg \frac{D_{Ga,HR} + D_{Ga,HR^*}}{D_{In,HR} + D_{In,HR^*}}$.

Полученное уравнение указывает на возможность использования ΔOKC для характеристики разделения элементов и разделяющей способности смесей фосфорорганических кислот.

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ПРОТОНА В ОФЛОКСАЦИНЕ

А.В. Полищук, Э.Т. Карасева, В.Е. Карасев

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, Владивосток, просп. 100 лет Владивостоку, 159

E-mail: Karasev@ich.dvo.ru

Spectral and luminescent properties of ofloxacin (ofqH) were investigated subject to the quantum-chemical calculations. Neutral and protonated forms of ofqH luminescence in the blue and green regions of spectrum. Quantum yield of ofqH is 0.15. Its dependence on pH of solutions is symbate to the change of the exited state lifetime. Proton transfer reactions of ofqH occur either dynamic or static mechanism. Depending on acidity of solution fqH molecule can serve either as a weak acid or weak base. Under the UV-irradiation in alkaline solution the anion of ofqH may interact with H_3O^+ and form a neutral ofqH molecule. ...The luminescence intensity of the protonated form of ofqH⁺ is twice as higher of that of ofqH and transformations at neutral medium occur similar

way to that of ofqH- under UV-irradiation. The monoprotonated form of ofqH is the mostly stable to the light exposure and does not undergo the photodefragmentation rather long time.

The quantum-chemical calculations of the negative charges values of the heteroatoms of the three protolytic forms of ofqH in the ground state were conducted. The stepwise protonation of the oxygens of carbonyl and carboxylic groups results in the redistribution of the charges along the all p- conjugated system. For instance, when the charge of the ofqH carboxyl oxygen - is $-0,808$, while for ofqH and ofqH⁺ it is $-0,754$ and $0,728$, respectively. The protonation of the O(27) atom of carboxylic group leads to redistribution of the electronic density along the π -conjugated system, including heteroatoms of N (23), O(26), and O(30). In the row: ofq⁻ > ofqH > ofqH₂⁺ the magnitude of the negative charge of the N(23) atom is also gradually decreasing.

Большинство биологически активных органических соединений являются слабыми кислотами или основаниями. Степень протонизации лекарственного препарата, в частности, офлоксацина (ofqH) имеет большое значение для проникновения веществ через биологические мембраны в организме, например, при абсорбции лекарств из желудочно-кишечного тракта. В настоящем сообщении представлены результаты воздействия УФ-излучения на кислотно-основные формы ofqH, изучены спектрально-люминесцентные свойства с учетом результатов квантово-химических расчётов. При облучении УФ-светом спектры поглощения ofqH в воде ($C=5 \cdot 10^{-5}M$) (Рис.1) характеризуются последовательным снижением интенсивности полос поглощения, смещением π - π^* -полос поглощения в длинноволновую, а n - π^* -полос в коротковолновую область спектра, а также небольшим прирастанием интенсивности полосы в области 380–390 нм, что характерно для спектров поглощения в кислой среде. Установлено, что измеренное рН водного раствора ofq⁻ в щелочной среде (рН 10.3) после облучения в течение 60 мин принимает значение рН 8.5. Офлоксацин (ofqH) в нейтральной и протонированной форме люминесцирует в сине-зеленой области спектра. В табл. 1 представлены значения максимумов полос и времена жизни возбуждённого состояния соединений до и после облучения. Квантовый выход ofqH составляет величину 0.15. Его зависимость от рН среды симбатна изменению времен жизни возбуждённого состояния.

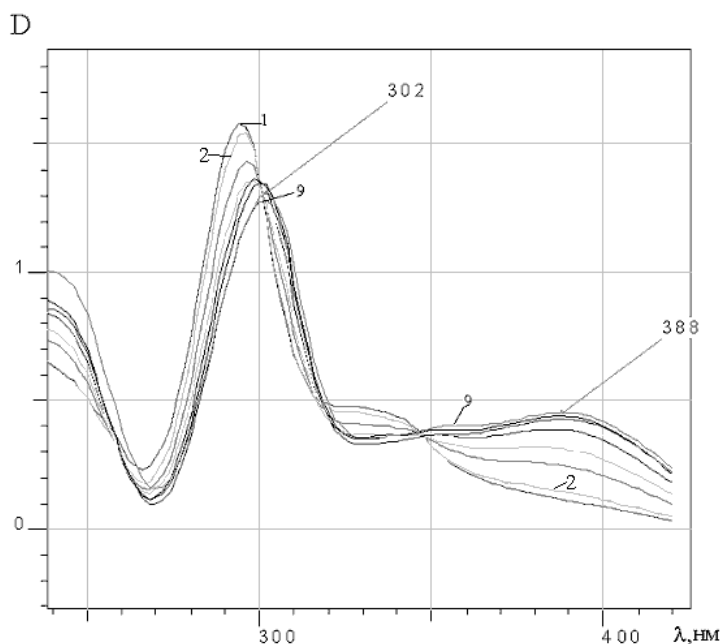
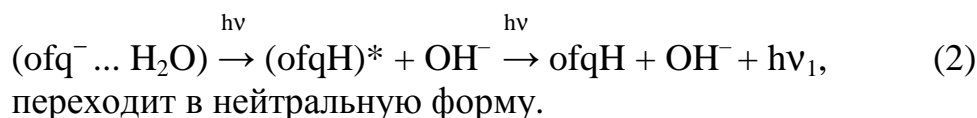
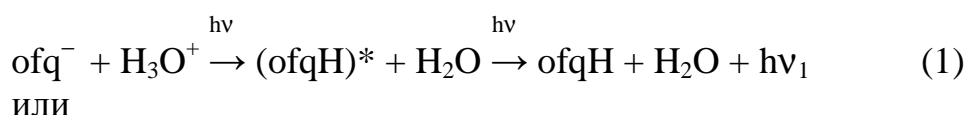


Рис. 1. Спектры поглощения ofqH ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в зависимости от кислотности среды: 1н-9н (сверху вниз 1-9).

Таблица. Значения максимумов полос (нм) спектров люминесценции протолитических форм ofqH до и после облучения ($\lambda_{обл} = 366$ нм)

Протолитическая форма	До облучения		После облучения	
	λ_{max}	τ , нс	λ_{max}	τ , нс
ofq ⁻ (рН 9)	475	5.1	485	5.3
ofqH (рН 7)	460	5.3	500	6.3
ofqH ₂ ⁺ (рН 1)	502	5.6	510	6.7
ofqH ₃ ²⁺ (3 н HCl)	520	—	480	—

Реакции переноса протона в органических соединениях осуществляются по динамическому и статическому механизмам. Вероятно, в щелочной среде анионная форма ofq⁻ при облучении, взаимодействуя с H₃O⁺ по схеме



Поскольку интенсивность люминесценции ($I_{люм}$) ofqH вдвое превосходит $I_{люм}$ ofq⁻, на кривой кинетической зависимости (рис. 2)

наблюдается нарастание этой величины с увеличением концентрации нейтральной формы по мере облучения.

В свою очередь, ofqH при облучении УФ-светом претерпевает фотопревращения по схемам

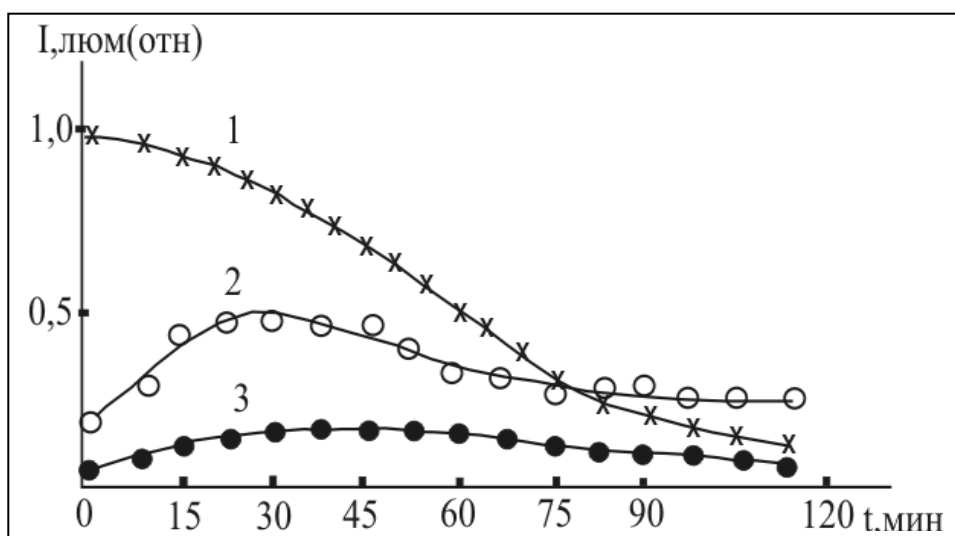
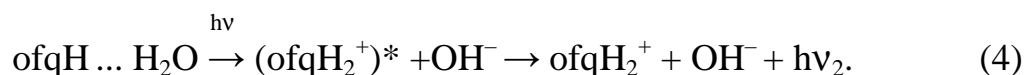
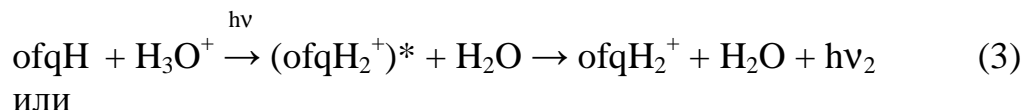
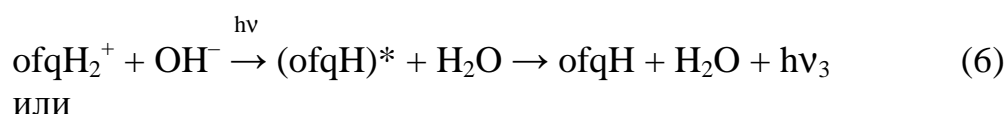
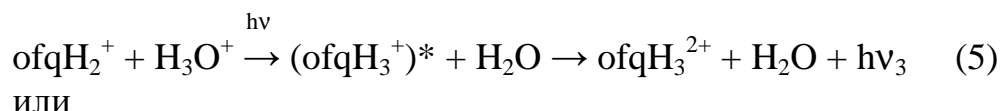
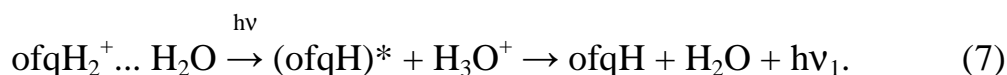


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции ofqH ($c = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) в H_2O от времени облучения ($\lambda_{\text{обл}} = 254$ нм, $\lambda_{\text{изм}} = 510$ нм) при рН 3 (1), рН 6 (2), рН 11 (3).

Свечение протонированной формы ofqH₂⁺ (рис. 2) более чем вдвое превосходит I_{люм} ofqH. Поэтому и в этом случае временная зависимость изменения I_{люм} протекает подобно поведению ofq⁻. Монопротонированная форма наиболее устойчива к УФ-облучению и довольно длительное время не распадается на фрагменты. Постепенное снижение I_{люм} во времени может свидетельствовать о возможности протекания фотохимической реакции по схемам:





В пользу взаимоперехода протолитических форм ofqH при УФ-облучении в водной среде свидетельствует не только изменение интенсивности люминесценции антибиотика, но и смещение максимумов полос (Табл.).

Такое поведение при облучении обусловлено относительным смещением энергетических уровней возбуждённых состояний ofqH по мере протонизации или депротонизации фторхинолона.

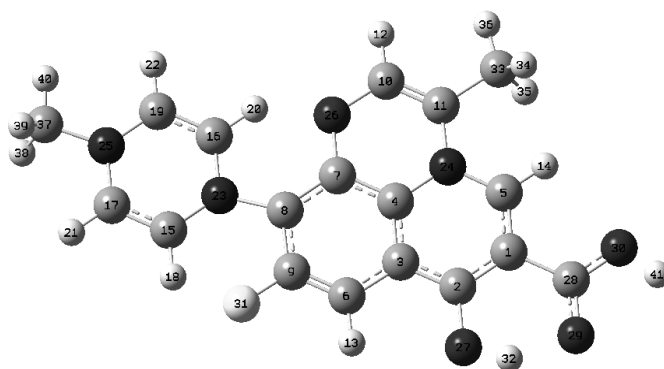


Рис. 3. Строение протонированной молекулы ofqH.

Проведен квантово-химический расчёт значений отрицательных зарядов на гетероатомах трёх протолитических форм ofqH (Рис. 3) в основном состоянии. Последовательное присоединение H^+ к атомам кислорода карбонильной и карбоксильной групп приводит к перераспределению зарядов по всей молекуле. Например, если заряд на карбонильном кислороде карбоксильной группы ofq⁻ равен -0.808 , то для ofqH и ofqH₂⁺ это значение снижается до величин -0.754 и -0.723 соответственно. Присоединение H^+ к атому O(27) карбонильной группы приводит к перераспределению электронной плотности по цепям сопряжения, включая гетероатомы N(23), O(26) и O(30). В ряду ofq⁻ > ofqH > ofqH₂⁺ величина отрицательного заряда на атоме N(23), участвующего в связи пиперазинильного кольца с основным остовом молекулы, последовательно уменьшается.

Таким образом, фотоиндуцированный перенос протона на ofqH в водном растворе при УФ-облучении, приводящий к присоединению или отрыву H^+ , сказывается как на смещении энергетических уровней возбуждённого состояния, так и на перераспределении электронной плотности всей молекулы, включая реакционные центры

гетероатомов азота и кислорода. В свою очередь, вариации зарядов протолитических форм антибиотика имеют принципиальное значение при проникновении антибиотика через мембрану бактериальной клетки.

Квантовохимические расчеты сделаны Т.Б. Емелиной.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (08-03-91750 АФ-а).

ЭКСИМЕРООБРАЗОВАНИЕ ФТОРХИНОЛОНОВ В РАСТВОРАХ

А.В. Полищук, Э.Т. Карасева, Т.Б. Емелина, В.Е. Карасев

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток

e-mail: Karasev@ich.dvo.ru

Excimerisation process of the excited fluoroquinolones (fqH) in aqueous solutions was investigated. Analysis of the spectral and luminescent properties of pefloxacin, ciprofloxacin and norfloxacin in methanol and aqueous solutions was made. Absence of any changes in the absorption spectra, increasing of the luminescence intensity with growth of solutions concentration, which bands maxima are individual and appearance of the new bands in luminescence excitation spectra indicate the forming of the fqH dimer in the excited state (excimer) in aqueous solution. The characteristic spectral feature of excimers is the luminescence band with abnormal large Stock's shift (5000-1200 cm^{-1}), for fqH Stock's shift magnitude is 9800 cm^{-1} . The absence of the visual changes in the absorption spectra indicates that in the ground state the molecules' aggregation process does not take place. Under excimerisation the influence of the H-bond in the excited state can be different: on the one hand excited fluorophor can serve as a proton donor when hydroxyl oxygen gets part of the electron density; on the other hand the loss of the electron density on the carbonyl oxygen (Tabl. 3) indicates that excited cfqH* molecule can be an electron acceptor and react with cfqH molecule which is in the ground state and thus form an excimer.

The quantum-chemical calculations of the magnitudes of the atoms charges, bonds sequence and covalent contribution in the ground and excited states were carried out for cfqH.

The work was supported by Russian Foundation for Basic Research (project 08-0391750 АФ_а).

Фторхинолоны (fqH) – современные синтетические антибактериальные препараты, широко применяемые в медицинской практике. Имея в составе молекулы сопряженные π -электронные системы, фторхинолоны обладают способностью к фотолюминесценции. В настоящем сообщении впервые для этого класса соединений представлено явление эксимеризации – образование димеров в возбужденном состоянии.

Для молекулы цiproфлоксацина (cfqH) проведен квантово-химический расчёт величин зарядов на атомах, порядков связей и ковалентного вклада в основном и возбужденном состояниях. Нумерация атомов cfqH представлена на рис. 1.

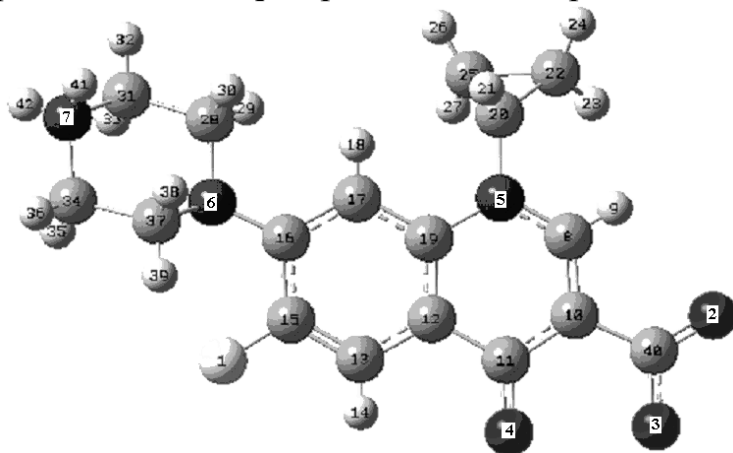


Рис. 1. Строение молекулы cfqH.

Характерной спектральной особенностью эксимеров является полоса свечения с аномально большой величиной стоксова сдвига ($5000\text{--}12000\text{ см}^{-1}$). В нашем случае эта величина равна 9800 см^{-1} . Отсутствие видимых качественных изменений в спектрах поглощения – отсутствие агрегации в основном состоянии. В случае, когда в качестве растворителя берется метанол (рис.2), наблюдается bathochromный сдвиг полосы $\pi\text{--}\pi^*$ -перехода 282 нм.

Положение двух компонент полосы $n\text{--}\pi^*$ перехода меняется незначительно (317 и 322 нм).

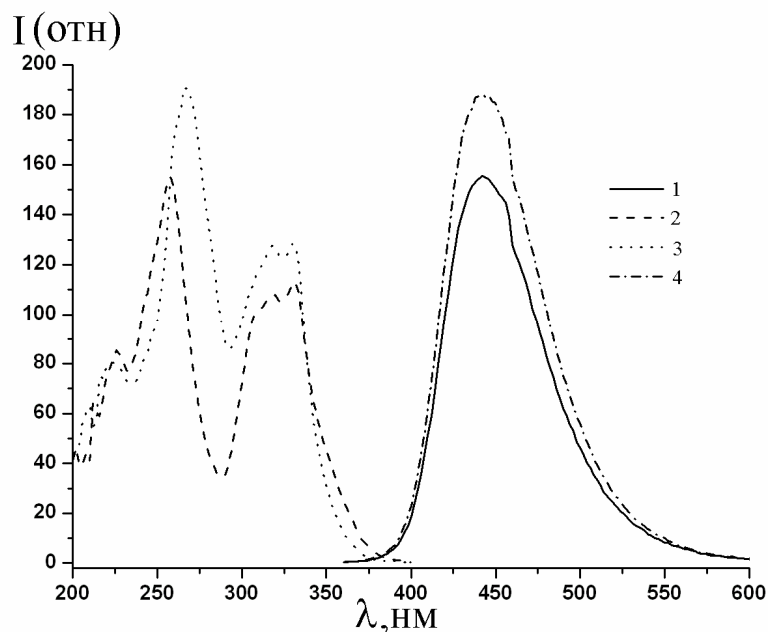


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции (1, 4) и флуоресценции (2, 3) растворов pfqH в метаноле. $[nfqH] = 2 \cdot 10^{-4}$ (1, 2) и $2 \cdot 10^{-5}$ (3, 4).

Анализ суммарной кривой затухания времен жизни возбуждённого состояния cfqH по формуле

$$I(t) = \sum_{i=1}^n A_i e^{-t/\tau_i}$$

$$I = 1$$

указывает на сложный характер зависимости $\tau_i = 3$ от концентрации и кислотности среды (табл. 1, трёхэкспоненциальная зависимость) – результат влияния нескольких факторов, включая одновременное присутствие мономерных и эксимерных форм.

В возбуждённом состоянии значения порядков связей для большинства межатомных расстояний уменьшаются. Порядки связей C(11)–C(12) и N(5)–C(20) упрочняются. Значения зарядов на атомах кислорода карбоксильной группы и атомах азота пиперазинильного кольца изменяются незначительно. Наиболее сильное перераспределение электронной плотности наблюдается по цепи сопряжения, включающей карбонильную группу. Так, величина отрицательного заряда на атоме O(4) в основном состоянии -0.71 , в возбуждённом -0.39 . При этом существенно снижается вклад ковалентной составляющей связи C(11)–O(4) и увеличивается для связей C(11)–C(12) и C(11)–C(10).

При эксимерообразовании влияние водородной связи в возбуждённом состоянии может сказываться двояким образом: в случае, если гидроксильный кислород получает часть электронной плотности, возбуждённый флуорофор выступает как протон-донорное соединение. В свою очередь, потеря части электронной плотности на карбонильном кислороде – показатель того, что возбуждённая молекула $cfqH^*$ выступает в качестве протон-акцептора при встрече с невозбуждённой молекулой $cfqH$ при эксимерообразовании.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-91750 АФ-а).

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ

Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Омельчук Р.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева Кольского научного центра РАН, г.Апатиты
Мурманской обл., 184209 ул. Ферсмана 26А, Академгородок;
E-mail: kasikov@chemy.kolasc.net.ru*

The cobalt salt production using extraction conversion has been studied. Three extraction agents including D2EHPA, caprylic acid and Cyanex-272 have been analyzed. To obtain chemically pure cobalt acetate, large-scale laboratory testing at the extractor cascade using caprylic acid as extraction agent has been performed.

Чистые соли кобальта являются важными промежуточными продуктами для синтеза высокоэффективных катализаторов, твёрдых электролитов аккумуляторных батарей, в производстве витаминных препаратов и в других областях [1].

Соли кобальта получают, как правило, через его промежуточные соединения – карбонат или гидроксид [2]. Кроме того, кобальтовые соли можно получить, растворяя металл или его оксиды в соответствующих кислотах. Эти методы имеют такие недостатки как многостадийность, невозможность организации непрерывного процесса и дополнительной очистки солей от примесей.

В настоящее время крупнейшим производителем растворов хлорида кобальта является комбинат «Североникель» Кольской Горно-металлургической компании, где создано опытное производство для переработки кобальтового концентрата по

экстракционной гидрохлоридной технологии. Согласно этой технологии, получают чистый раствор хлорид кобальта, из которого осаждают карбонат кобальта или производят высокомарочный металлический кобальт [3].

С целью расширения ассортимента кобальтовой продукции, для получения различных солей кобальта в работе опробован метод экстракционной конверсии из хлоридного раствора. Метод основан на том, что при экстракции катионообменным экстрагентом кобальт переходит в органическую фазу, а ионы хлора остаются в водном растворе. Далее из органической фазы, не содержащей анионов исходной соли, кобальт реэкстрагировали той кислотой чью соль необходимо получить.

В качестве исходного раствора хлорида кобальта использовали раствор, полученный на комбинате «Североникель» состава, в г/л: Со – 112; Ni – 0,01; Fe, Mn, Cu <0,005.

В качестве катионообменных экстрагентов опробованы смеси на основе каприловой, ди-2-этилгексилфосфорной (Д2ЭГФК) и бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой (Суанех-272) кислоты в разбавителе марки «Эскайд». Для корректировки рН использованы 5%-ные водные растворы аммиака и гидроксида натрия. Реэкстракция осуществлялась следующими кислотами: HNO_3 , CH_3COOH – 2 моль/л и H_2SO_4 – 2,8 моль/л. Полученные соли идентифицировали методом РФА и анализировали на содержание микропримесей. Анализ солей показал, что они, в основном, содержали примеси цветных металлов на уровне 0,005 мас.% и менее. Максимальное содержание было определено только для никеля, однако, как видно из табл.1, по содержанию этого металла полученные соли оказались более чистыми, чем требуется для солей марки «ч» и «чда». Причем, как видно из таблицы, наиболее чистые по никелю соли были получены при использовании в качестве экстрагента Суанех-272.

Укрупнённые лабораторные испытания многоступенчатой противоточной экстракции по получению ацетата кобальта были проведены в непрерывном режиме на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа на четырех ступенях экстракции и двух - реэкстракции. Для экстракции использовали 50%-ый раствор каприловой кислоты в NH_4^+ -форме в «Эскайде», а для реэкстракции – уксусную кислоту (2 моль/л).

Испытания показали, что проведение экстракции при О:В=1:1 обеспечивает извлечение в экстракт около 70% кобальта. Для более полного извлечения необходимо увеличить число ступеней экстракции или соотношение органической и водной фаз. Из

экстракта кобальт рекстрагируется полностью в виде ацетата кобальта, в котором массовое содержание никеля составило 0,008%.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения экстракционной конверсии хлорида кобальта в другие водоростворимые соли этого элемента, минуя стадии предварительного получения карбоната или гидроксида кобальта.

Таблица 1. Содержание примеси никеля в солях, полученных экстракционной конверсией

Соль (используемый экстрагент)	Ni, мас. %	Ni, масс. %, не менее, по ГОСТ 5861-51 и ГОСТ 4528-78	
		чда	ч
Ацетат (Суапех-272)	0,002	0,1	0,4
Нитрат (Суапех-272)	0,0016	0,01	0,1
Ацетат (каприловая кислота)	0,008	0,1	0,4
Нитрат (каприловая кислота)	0,005	0,01	0,1
Ацетат (Д2ЭГФК)	0,011	0,1	0,4
Нитрат (Д2ЭГФК)	0,005	0,01	0,1

Литература:

1. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. Т. 2. - М.: Машиностроение, 1995. - 470 с.
2. Карякин Ю.В., Ангелов А.А. Чистые химические вещества. - М.: Химия, 1974. - 408 с.
3. Касиков А.Г. Гидрохлоридная переработка кобальтового сырья с получением высокомарочного кобальта и его солей. / Сб. научн. тр. «Формирование основ современной стратегии природоиспользования в Евро-Арктическом регионе. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2005. – С.270-281.

APPLICATION OF EXTRACTION FOR INCREASING THE SELECTIVITY AND EFFICIENCY OF THE CARBOHYDRATE ACID-CATALYZED CONVERSION TO LEVULINIC ACID

Smirnova M. A., Tarabanko V. E., Chernyak M. Yu.
Institute of chemistry and chemical technology SB RAS, Krasnoyarsk
E-mail: veta@icct.ru, mas-chem@mail.ru

One of the most common way to process hexose plant carbohydrates is their acid-catalyzed conversion in water medium to levulinic acid (4-ketopentanoic acid, LA) and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde,). Levulinic acid is applied for the polymer production and in other fields of chemical industry and research. 5-hydroxymethylfurfural is used as the food flavor and can be used as the starting material for different organic syntheses [1-3].

Many kinds of catalysts have been employed for this process: mineral acids (hydrochloric, sulfuric acids) [4-5], heterogeneous catalysts (ion exchange resins, Y-zeolites, transition metal salts) [6]. The main disadvantage of solid catalysts is their deactivation by tar, the humic substances. In water medium only strong mineral acids possess the necessarily high acidity and catalytic activity at the moderate temperatures [7-8].

The most important problem of improving the efficiency of the acid-catalyzed conversion of carbohydrates to LA and 5-HMF is to maintain high selectivity with increasing the substrate concentration. The total selectivity of obtaining 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from fructose does not exceed 85 mol% [4-5], and 35 – 40 mol. % of LA from glucose [9]. The most important side process which decreases the selectivity is the humic substance formation. Under these conditions regeneration of the catalysts becomes the great problem. The catalyst should be separated from the products by extraction, and the efficient catalytic process should combine the highest possible distribution ratio for levulinic acid and the least possible one for the catalyst.

One of the most efficient and readily available extractant for levulinic acid is butanol ($D = 4$) [10-11]. Butanol forms a stable two-phase system with water, but concentrated sulfuric (above 5.1 M) and hydrochloric acids are known to give homogeneous solutions with the alcohol [12]. To prevent homogenization the mixture of sodium sulfate and sulfuric acid as the catalyst (sodium hydrosulfate with or without addition of sulfuric acid) could be applied. This approach permits to create stable two-phase system water – butanol with good catalytic activity.

The possibility to use sodium hydrosulfate solution to catalyze the process is described the only in a patent [13], and data on the HCl regeneration are absent.

The goal of this paper is to apply the extraction methods for increasing the selectivity and efficiency of the carbohydrate acid-catalyzed conversion with NaHSO_4 and HCl as the catalyst

EXPERIMENTAL

Fructose, glucose, and sucrose of food quality were used in the experiments. Carbohydrate conversion in water solutions and in the presence of aliphatic alcohols was carried out in a 250 mL thermostated magnetically stirred glass flask. Solutions of sodium hydrosulfate with or without additives of sulfuric acid were used as the catalyst. Heated water solutions of the catalyst and carbohydrates were mixed with necessary volume of butanol heated to the same temperature. Water phase aliquots (1 mL) was sampled and analyzed by GLC. The byproducts and intermediates were analyzed by GC-MS.

To regenerate HCl catalyst the fructose conversion was carried out with potassium chloride (100-200g/L) addition. Then the salt concentration was increased to 300–450 g/L and LA as butyl levulinate was extracted by the butanol at 50°C. The reaction mixture was then cooled to 10 °C and crystallized potassium chloride was separated. The water solution containing HCl and KCl was used for new carbohydrate conversion. The catalyst wastes were estimated by the potentiometric titration of butanol and water phases.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the dependencies of product total yields of fructose conversion (the sum of LA, 5-HMF, and their ester and ether) versus the substrate concentration in the different media: homogeneous water solution, homogeneous butanol medium and two-phase water–butanol system.

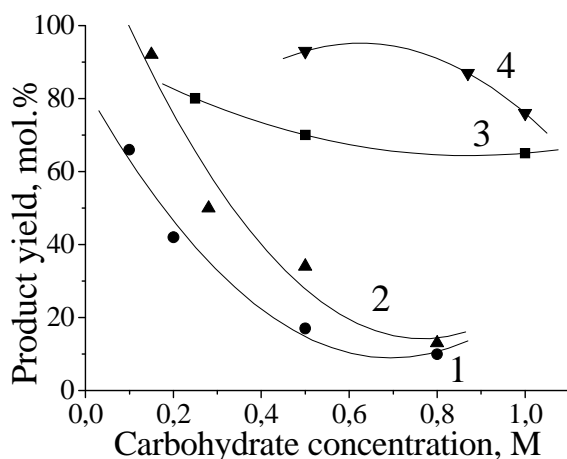


Fig. 1. The carbohydrate concentration influence on the yields of LA, 5-HMF and their derivatives in different media (1: fructose – water - NaHSO₄, 2: fructose – butanol – H₂SO₄, 3: fructose - water – HCl [4], 4: fructose - water NaHSO₄– butanol).

Moderate and high product yields (40–90 mol. %) in the homogeneous water and butanol solutions are observed only at the fructose concentration less than 0.2 M. With increase of the substrate concentration up to 0.8 M, the yields of the products decrease by a factor of 4–7. In contrast to homogeneous solutions, decrease of the yields below 80% in the

two-phase system takes place at fructose concentrations over 0.8 M. The yield of the target products in this system is 6–8 times greater than in the similar homogeneous media at high fructose concentrations.

The distribution ratio for the catalyst does not exceed 0.03–0.05 for its concentrated solutions in water and for target products in water solution is equal to 2–4 [11]. The sodium hydrogen sulfate stabilizes the two-phase water – butanol system and the product distribution ratios increase up to the values of 70–100 as a result of their alkylation with butanol. This approach allows to separate target products and catalyst and to increase the product yields at high fructose concentration.

The hydrochloric acid is a more active catalyst than sulfuric acid and sodium hydrosulfate [14], but it does not promote a stable two-phase water-butanol system. A small addition of potassium chloride into the conversion system leads to the phase separation and do not suppress the process selectivity. Then LA is extracted in a form of butyl ester at higher salt concentration.

The conversion selectivity slightly decreases (27 mol. %) in comparison with HCl-catalyzed conversion without salt additions (30 mol. %) [4]. The LA maximum extraction degree (94%) is attained at the chloride 200 g/L addition at the conversion stage and 450 g/L at the extraction and 2 : 1 water–butanol ratio. HCl wastes are of 5 – 7%. This approach allows reducing the catalyst consumption by a factor of 10 – 20 in comparison to the usual LA extraction after acid neutralization [15]. The product distribution ratio ($D=34$) is 10 times greater than for LA extraction from water solutions [11].

CONCLUSION

The application of extraction and catalysis by sodium hydrogen sulfate allows increasing selectivity of carbohydrate conversion principally. This selectivity exceeds the results in homogeneous water and butanol solutions by a factor of 6 – 8. Similar approach permits to successfully regenerate the HCl catalyst of the carbohydrate conversion.

REFERENCES

1. Lichtenthaler, F. W. Carb. Res., 1998, 313, P. 69-89.
2. Levitin, B. M. Levulinic Acid. Properties, Production and Applications, Moscow, 1978.
3. Huber W., Iborra S., Chem. Rev., 2006, v.106, P. 4044-4098.
4. Kuster B. F. M. Carb. Res., 54, 1977, P. 165–176.
5. Kuster B. F. M. Carb. Res., 54, 1977, P. 185–191.
6. Carlini C., Giuttari M. Appl. Catal. A: General, 183, 1999, P. 295 – 302.
7. Feather M. S., Harris J. F. Carb. Res., 15, 1970, P. 304 – 309.

8. Tarabanko V. E.; Chernyak M. Yu. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2002, 75, P. 117–126.
9. McKibbins S., Harris J.F. *Forest Prods. J.*, 12, 1962, P. 17-23.
10. Korenman Ya. I. *The Distribution Coefficients of Organic Compounds*, Voronej (Russia), 1992.
11. Efremov A. A., Konstantinov A. P. *J. Analyt. Chem. (Russia)*, 49, 1994, P. 822–824.
12. Jarovskii F. G. *J. Inorg. Chem. (USSR)*, 6, 1961, P. 1466–1470.
13. Dunlop A. P. *U.S. Pat.*, №. 2813900, 25 May 1957.
14. Tarabanko V. E., Smirnova M. A., Chernyak M. Yu. *Chem. Industry Today (Russia)*, 10, 2007, P. 13-23.
15. Tarabanko V. E., Chernyak. M. Yu. *Rus. Pat.*, №. 2174509, 24 April 2000.

ВЫДЕЛЕНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ МЫШЬЯКА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Травкин В.Ф., Глубоков Ю.М., Миронова Е.В., Емельянов В.И.*
*Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова.* РУДН
119517, Москва, пр. Вернадского, д. 86, www.mitht.ru*

Мышьяк часто присутствует в рудах многих цветных металлов (Cu, Ni, Zn, Pb и др.), что является осложняющим фактором при их переработке. Во многих случаях приходится проводить очистку получающихся технологических растворов, которая приводит к получению различного рода продуктов, требующих либо вывода из производственного цикла и дальнейшего захоронения, либо дополнительной переработки для получения товарной мышьяксодержащей продукции. Многие методы извлечения As из водных растворов базируются на ионном обмене, адсорбции, осаждении. Большая часть из них эффективны при небольших объемах перерабатываемых растворов и небольших концентрациях мышьяка в них. В последнее время все большее применение находит экстракция, поскольку она применима к растворам самой различной природы и позволяет минимизировать общий объем получаемых As-содержащих продуктов и тем самым облегчить их утилизацию и вывод из окружающей среды. В некоторых случаях такие продукты можно использовать для получения товарной продукции в виде элементного мышьяка и различных его соединений.

Ниже рассмотрены результаты выделения мышьяка из технологических растворов, встречающихся в практике Cu-Ni-производства.

Эти растворы отличаются сложным составом. Концентрация мышьяка в них может изменяться от нескольких десятых долей грамма до 30-40 г/л, а серной кислоты от 0,1 до 150 г/л. Форма существования мышьяка в таких растворах весьма разнообразна. Он может присутствовать в них в степенях окисления +3 и +5, катионной и анионной форме, а также в виде молекулярных соединений соответствующих кислот. Кроме того, в таких растворах наряду с металлами основного производства присутствуют многие другие, содержание которых изменяется от примесного до значительных количеств.

Экстракция позволяет селективно сконцентрировать мышьяк и отделить его от основного металла без существенных потерь последнего. Изучена экстракция As (+5) из указанных растворов экстрагентами ряда фосфат-фосфонат-фосфинат-фосфиноксид-амид фосфорной кислоты в зависимости от их концентрации в различных разбавителях. Найдены условия, обеспечивающие максимальное извлечение мышьяка. Установлено, что изотермы распределения мышьяка при кислотности 1,6-1,8 М серной кислоты описываются уравнением типа $\lg D_{As} = q \cdot \lg[\Sigma] + k'$, где значение сольватного числа q определяется природой экстрагента. Коэффициент корреляции 0,98-0,99. Для 3,66 М ТБФ его значение равно 0,76; 2,86 М Д2ЭГМФ – 0,87; 1,04 М ТАФО – 1,42 и 1,64 М ГБТА – 1,15. В соответствии с данным уравнением константы экстракции составляют $8 \cdot 10^{-3}$ - $7 \cdot 10^{-2}$.

В зависимости от экстрагента и кислотности водного раствора за 4-6 ступеней противоточной экстракции извлекается 70-96% мышьяка. Понижение температуры до 15-16°C приводит к его повышению до 97-98%. Из получающихся экстрактов мышьяк удаляется водой, нагретой до 50-60°C при $V_{орг}:V_{водн} = 1:1$ на 80-85%. Полного его удаления можно добиться промывкой экстракта при $V_{орг}:V_{водн} = 1:(2-2,5)$ 1%-ным раствором кальцинированной соды.

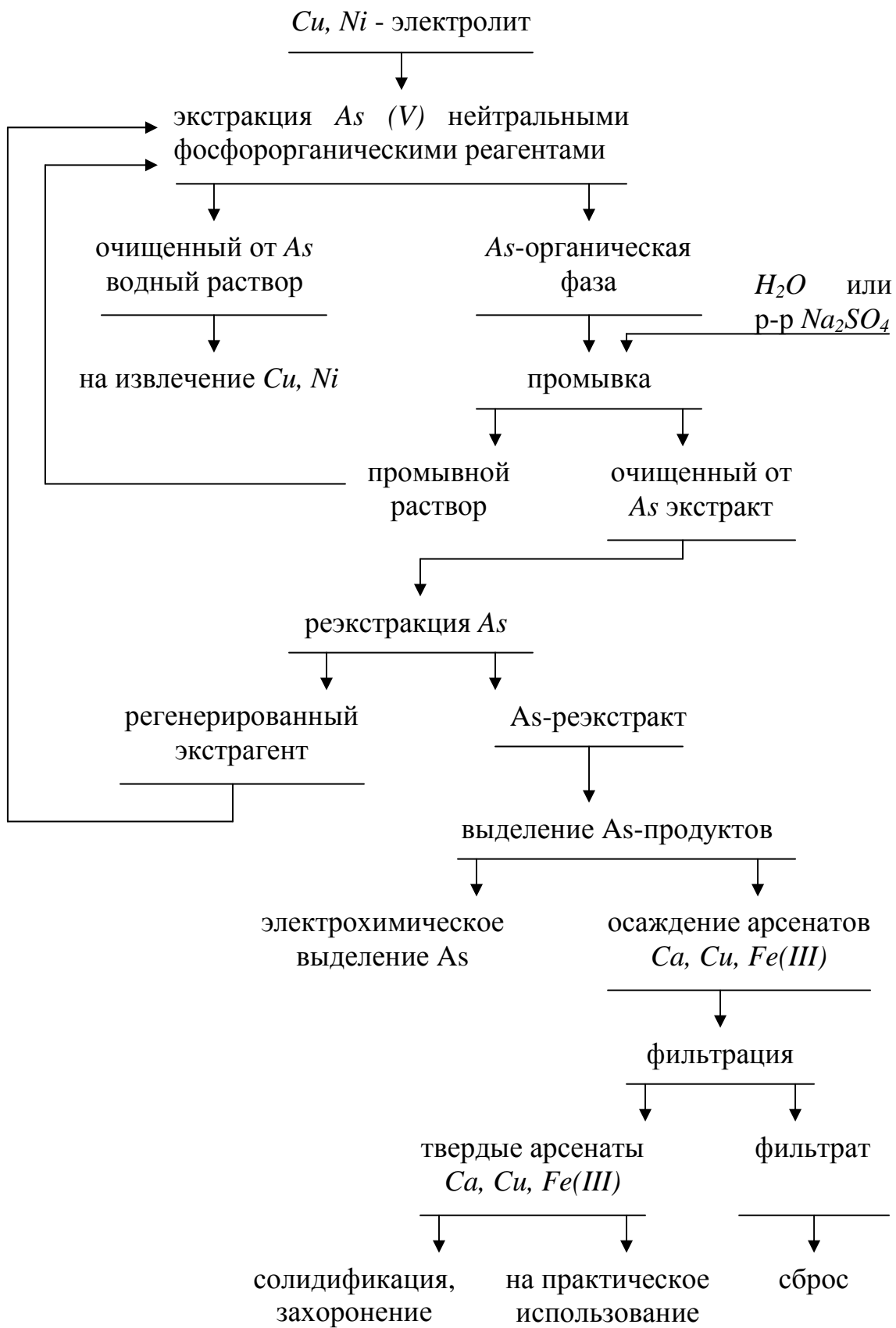
Изучена возможность выделения мышьяка из получающихся таким образом реэкстрактов в элементном виде, сульфида и солей мышьяковой кислоты.

Элементный мышьяк получали электрохимическим восстановлением. Изучена зависимость качества выделяющегося мышьяка и выход его по току от конструкции электрохимической ячейки и условий проведения процесса восстановления. Установлено, что при определенных значениях катодного потенциала может быть

получена черная аморфная модификация мышьяка с достаточно высоким выходом по току (до 43%).

Сульфид мышьяка As_2S_3 осаждали из реэкстракта путем обработки его сульфидом натрия. Изучали зависимость степени осаждения As_2S_3 от температуры, времени перемешивания и соотношения реагентов. рН раствора поддерживали добавлением необходимого количества серной кислоты. Время перемешивания не должно превышать 15 мин. Повышение температуры увеличивает степень осаждения, ее возрастание с 20 до 80°C повышает степень осаждения в 1,8-1,9 раза. Дальнейшее увеличение температуры практически не влияет на полноту осаждения. Оптимальным является соотношение $As:Na_2S:H_2SO_4=1:3:3$. При отклонении от указанного соотношения наблюдается неполнота осаждения. Присутствие в растворе каких-либо металлов (меди, никеля, сурьмы, железа) приводит к увеличению расхода сульфида натрия.

Выделение мышьяка в виде солей изучали на примере арсенатов кальция, меди(II), никеля, алюминия, железа(III) и лантана в зависимости от состава реэкстракта и, прежде всего, рН, а также температуры и времени перемешивания. Зависимость степени извлечения от рН имеет S-образный вид. При 20°C с увеличением рН раствора (до рН~4-5) степень осаждения мышьяка вначале плавно возрастает, затем резко и потом практически не изменяется, достигая максимального значения. Конкретные значения интервалов рН, соответствующих каждому из этапов, зависят от природы осаждаемой соли. Увеличение температуры (80°C) также приводит к увеличению осаждения мышьяка. В случае арсената кальция резкое изменение начинается при рН~6, а практически максимальное осаждение, равное ~ 95%, достигается при рН~8. При рН 9,5-10 и температуре 80°C достигается почти полное осаждение, получают фильтраты, не содержащие мышьяк. Для сокращения объемов As-содержащих осадков и получения более чистого арсената кальция осаждение целесообразно проводить в две стадии. Первую стадию следует проводить при рН 1,5-2 и температуре 55-60°C, в этом случае выделяется осадок $CaSO_4$, содержащий 0,25-0,5% As. На второй стадии из фильтратов, получающихся после проведения предыдущей стадии, при рН 7-7,5 и температуре 70-80°C осаждается арсенат кальция; объем этого осадка в 1,5-2 раза меньше, чем осадка от совместного осаждения сульфата и арсената кальция. Полнота осаждения арсенатов меди, железа и лантана в оптимальных условиях достигает 84-86, 76-78 и 98-99% соответственно.



Были изучены некоторые пути стабилизации полученных осадков, для этого была рассмотрена зависимость их растворимости от формы существования. Из полученных экспериментальных данных следует, что ее можно заметно понизить путем их гидрофобизации и инкапсулирования.

Проведенные исследования позволили разработать экстракционно-осадительную технологическую схему очистки Cu-Ni-электролита (рис.1). Получающиеся по ней As-содержащих осадки могут использоваться в качестве антисептиков, реагентов для получения полупроводниковых материалов, более безопасного хранения.

VANILLIN EXTRACTION WITH TRIBUTYL PHOSPHATE AND ALCOHOLS AND ITS STRIPPING WITH SODIUM HYDROSULFITE

Tarabanko V. E., Chelbina Yu. V., Koropachinskaya N. V.,
Kaygorodov K. L.

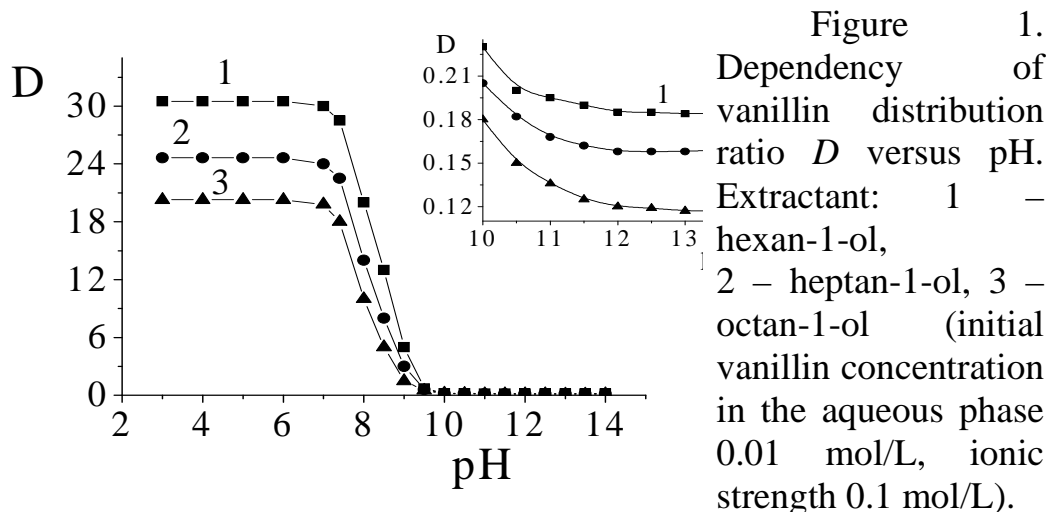
*Institute of Chemistry and Chemical Technology of SB RAS
Krasnoyarsk, Akademgorodok, 660036 (Russia), E-mail:
veta@icct.ru*

Vanillin is one of the most valuable products that are obtained from waste materials of chemical processing of wood. A very important stage in the processes of vanillin production is the product extraction from the reaction solutions that contain about 10 g/l of vanillin and an order of magnitude greater amount of organic byproducts.

The goal of the present work is to study vanillin extraction with the aliphatic C₅–C₈ alcohols and tributyl phosphate and stripping with sodium hydrogen sulfite solutions.

In this research food Grade vanillin, chemically pure tributyl phosphate, aliphatic alcohols, sodium acetate and acetic acid were used for the experiments without additional purification. The extraction was carried in a tube, containing aqueous solution of vanillin and acetate buffer with of heptane solution of octylamine of given concentration. The tube was shaken for 15 minutes and after phase separation a sample of each phase was removed for analysis. The vanillin concentration in the aqueous phase and organic phase was determined spectrophotometrically at 325 nm.

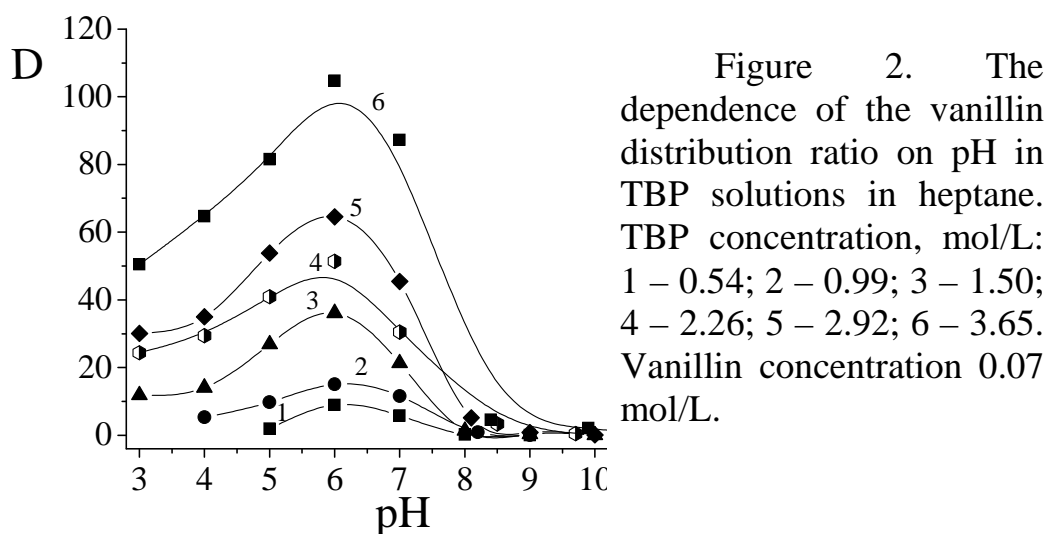
Figure 1 shows the dependency of observed vanillin distribution ratio versus the pH of the aqueous phase in the water–alcohol systems.



Distribution ratios obtained at $\text{pH} < 7$ (30.5 for hexan-1-ol, 24.6 for heptan-1-ol, and 20.3 for octan-1-ol) coincide with known data [1,2]. Distribution ratios in the pH range 11-14 (0.21 ± 0.02 for hexan-1-ol, 0.18 ± 0.02 for heptan-1-ol, and 0.15 ± 0.03 for octan-1-ol) characterize the efficiency of vanillate-anion extraction.

Reaction solutions of vanillin production have a pH of about 9, at which the apparent vanillin distribution ratio values are 5, 3, and 1.5 for hexan-1-ol, heptan-1-ol and octan-1-ol respectively. These values are close to the vanillin distribution ratio in the water–benzene system in acid media ($D = 6.3$ [1]). That is, C_6 – C_8 alcohols can be used to extract vanillin from reaction solutions without acidification with expenses similar to that in the technology of vanillin extraction by benzene from acidified liquors.

The results on the vanillin extraction with tributyl phosphate solutions at different pH values are shown in Fig. 2.



The pH dependency is of extreme character with a maximum at pH 6. The decreasing distribution ratio at pH > 6 is probably due to acid dissociation of vanillin ($pK_a = 7.4$ [3]). In acidic media (pH < 6) the acetate ion of the buffer solution produces acetic acid, and its concurrent extraction may suppress the vanillin distribution. The vanillin distribution ratio at pH 6 increases with increase of TBP concentration up to the large values $D = 100$ –110. Similar data were shown early [4].

To strip vanillin from TBP and alcohols, solutions of sodium hydrogen sulfite can be applied. Figure 3 demonstrates the results on the influence of the sodium hydrogen sulfite concentration on the observed vanillin distribution ratio in the water–octanol system.

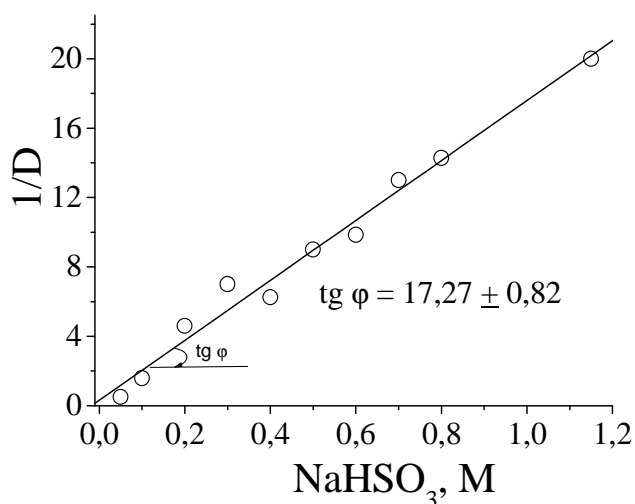


Figure 3. The influence of aqueous sodium hydrogen sulfite concentration on the observed vanillin distribution ratio in the water–octanol system. Vanillin concentration 0.07 mol/L.

The observed vanillin distribution ratio is related to the equilibrium constant of the vanillin-hydrogen sulfite derivative formation by the equation:

$$\frac{1}{D_{obs}} = \frac{K \times [HSO_3^-]}{D} + \frac{1}{D}, \quad (1)$$

where D_{obs} is the observed vanillin distribution ratio, K is the equilibrium constant of the vanillin-hydrogen sulfite derivative formation, D is the vanillin distribution ratio in the pure water-octanol extraction system, and $[HSO_3^-]$ is the hydrogen sulfite ion concentration. The linear dependence with slope of $tg\varphi = K/D = 17.3 \pm 0.8$ gives $K = 350$, which is about 18 times less in comparison to the constant for benzaldehyde hydrogen sulfite derivative formation ($K = 6,4 \cdot 10^3$ [5]). Nevertheless, this value is great

enough to strip vanillin from TBP and alcohol solutions.

The industrial process of lignosulfonate oxidation into vanillin is carried out in strong alkaline media. However, due to the acidity increase during the process, the reaction mass can have pH 9-10, which is suitable for extraction by alcohol or tributyl phosphate followed by vanillin stripping with alkali or sodium hydrogen sulfite solutions.

References

1. Korenman Ya. I., *Distribution Ratios of Organic Compounds*, Voronej University, Voronej (Russia), 1992.
2. Korenman Ya. I. and Sotnikova N. G., *Rus. J. App. Chem.*, 48, 195-198, (1975).
3. Palm V. A., *Tables of Rate and Equilibrium Constants of Heterolytic Organic Reactions*, Moscow, USSR, 1975.
4. Korenman Ya. I., Maslova N. V., Suhanov P.T., *Chemistry of plant raw materials*, 2007, № 2, p. 33-36.
5. Kokesh F.C., Hall E.R. A reexamination of the equilibrium addition of bisulfite and sulfite ions to benzaldehyde. *J. Org. Chem.*, v. 40, No 11, 1975, p. 1632 – 1636.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF ReO_4^- AND TcO_4^- ANION COMPLEXATION BY NEUTRAL MACROCYCLIC RECEPTORS

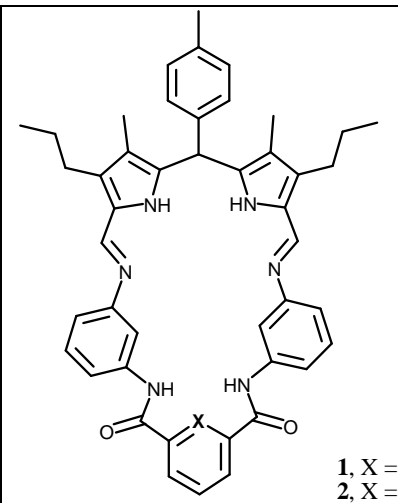
G. V. Kolesnikov, I.G. Tananaev, V.N. Khrustalev, E.A. Katayev
A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 28, Vavilov st., 119991, Moscow, Russian Federation

The design of artificial receptors for anions is a continuing challenge to the supramolecular chemistry community. The development of ReO_4^- and TcO_4^- selective receptors is of particular interest due to their potential application as analytical sensors or extractants for anion separation. Preliminary theoretical modeling of perrhenate-ion first solvation sphere by water molecules allowed us to propose binding motifs and their spatial orientation for the efficient complexation of ReO_4^- and TcO_4^- . The corresponding dialdehydes and diamines containing proposed motifs were synthesized. The macrocyclic receptors **1-2** were prepared by the anion-templated schiff base condensation. For the first time rhenic acid was shown to be an efficient template agent.

The anion-binding properties of our new receptors were measured using UV-Vis titration method in DMSO. Both receptors **1, 2** showed very

high affinity for ReO_4^- binding, stability constants are one of the largest known ($K_{\text{ReO}_4} \approx 10^5 \text{ M}^{-1}$). Receptors **1** and **2** have been shown to be selective towards ReO_4^- relative to other tetrahedral oxoanions.

lg(K_a in DMSO), L/mol		
Ligand	1	2
H_2PO_4^-	3.86(6)	3.65(3)
HSO_4^-	4.15(3)	4.76(6)
Cl^-	3.91(5)	2.26(8)
NO_3^-	3.29(8)	no binding
OAc^-	4.42(6)	3.52(2)
ReO_4^-	5.07(5)	5.10(5)



1, X = C
2, X = N

The work was supported by RAS program “Chemistry and Physico-Chemistry of Supramolecular Systems and Atomic Clusters”.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТМЫВКИ ГИДРООКСИ ТАНТАЛА В НЕПРЕРЫВНОМ, ПРОТИВОТОЧНОМ РЕЖИМЕ НА ПУЛЬСАЦИОННОЙ КОЛОННЕ

Зоц Н.В., Нечаев А.В., Шестаков С.В.

ЗАО «Российские Редкие Металлы», г. Санкт-Петербург

Experts of Research-and-production Company "Russian rare metals" have developed technology of reception high-clean tantalum -pentoxide. Sedimentation tantalum hydroxide was carried out ammoniac water from reextract. The subsequent washing of tantalum hydroxide was carried out in the continuous counterflow mode on a pulse column.

Application of this method allows:

- Considerably to increase the production
- To reduce quantity of sewage
- To receive a product of stable quality
- To increase an output of a product by exception of intermediate operations.

Специалистами ЗАО «Российские редкие металлы» разработана технология получения высокочистого пентаоксида тантала. Осаждение гидроокиси тантала проводили аммиачной водой из резкстракта.

Последующая отмывка гидроокиси тантала осуществлялась в непрерывном, противоточном режиме на пульсационной колонне.

Применение этого метода позволяет:

- значительно увеличить производительность
- уменьшить количество сточных вод
- получить постоянное качество продукта,
- увеличить выход продукта за счет исключения промежуточных операций.

Секция № 2
СОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ И МЕТОДЫ В ТЕХНОЛОГИИ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

SORPTION-HYDROLYTICAL EXTRACTION OF NOBLE METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING OXYHYDROXIDE HYDROGELS

Pechenyuk Sophia Ivanovna

Tananaev Institute Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Center of RAS, Russia, 184209, Murmansk region, Apatity, Fersman-Str., 26a.

E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

The study of the sorption-hydrolytical precipitation of noble metals (NM) was undertaken in connection with the problem of NM extraction from different process solutions. As the result, the phenomenon of heterogeneous hydrolysis of NM acidocomplexes was revealed and described, the process kinetics and its products were studied and the process mechanism was suggested [1]. This phenomenon consists in that the NM anion complexes, where the acid residues (halogenides, pseudohalogenides, sulphate and nitrite ions) are ligands, decompose completely during the sorption from aqueous solutions on the gelatinous oxyhydroxide (Fe(III), Al(III), Cr(III), In(III), Ti(IV) and Zr(IV) surface evolving to the solution of all coordinated ligands and precipitating NM in the form of hydroxides onto the oxyhydroxide surface. The process may be described by the following summary equation:

$$\text{MX}_n^{(z-n)-} + \text{RO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O} + z\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_z \cdot \text{RO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O} + n\text{X}^- + z\text{H}^+$$

where M is NM, X is ligand, R is metal of the oxyhydroxide sorbent, n is coordination number of NM, z is the oxidation grade of NM.

The heterogeneous hydrolysis is an atypical case of chemical adsorption. The process rate is strongly dependent on temperature, the activation energies E_a being equal to 60-120 kJ per mole of complex. In most cases, the process rate is described by the first order equation on complex concentration. The rate constant magnitudes come up to 0.01 to 10^{-8} s^{-1} at 50°C , depending on the natures of NM, ligand and sorbent. The peculiarity of this process is that the final, i.e. neutral, form of NM hydroxide is absent in the solution, because the NM complexes are highly stable and inert. The model of the process mechanism proposed here explains the bulk of the experimental data and comprises three stages.

1. Adsorption stage is a fast reversible adsorption of the NM complex form dominating in solution. This adsorbed form does not exist on the sorbent surface during a period sufficient for its detection.
2. The hydrolytical (rate determining) stage is localized on the sorbent surface and represents a reversible ligand substitution for a water molecule.

This conclusion is confirmed by E_a proximity to heterogeneous hydrolysis and complex aquation in the solution and similar rate dependence on ligand concentration. However, the heterogeneous hydrolysis rate is much higher than the aquation rate of relevant complexes in solution. This can be explained by the assumption that the NM coordination polyhedron undergoes a distortion in the sorbed state under the influence of the oxyhydroxide surface.

3. The acid-basic state (product fixation on the surface) is a fast acid-basic interaction between the NM aquacomplex, formed on the surface, and OH-groups of the sorbent surface.

The obligatory conditions for the process realization are:

1. The presence of background electrolyte, including ligand excess, with an ionic strength not less than 0.1
2. The magnitude of NM complex stability constant should be not more than 10^{40}
3. The pH of zero point of charge of the sorbent should be not less than 6.5

The practically acceptable duration of the NM extraction operation is achieved if the ligand half-exchange period of the NM complex is not longer than 2-3 days.

It should be noted that effective extraction of metals-complexing agents from complexing media with high electrolyte concentrations, without changing the solution composition, i.e. without sizable reagent consumption, is only possible under fast and fundamental transformations of sorbate in the sorbent phase. Heterogeneous hydrolysis affords such an extraction. Thus, ruthenium, osmium, rhodium, and gold are readily extracted from chloride, sulphate and chloride-sulphate solutions by means of gelatinous oxyhydroxide of Fe(III), Al(III) and Zr(IV) very fast with an extraction grade approaching 100%. Pt(IV) and iridium are extracted as well, but somewhat slower. It is known that iridium is difficult to extract from solutions by all other known methods. Palladium is an exception to the rule, because excess ligand is a serious hindrance to extraction.

For NM extraction from solution with an NM concentration less than 50 mg/l it is enough to use 1-2 g oxyhydroxide sorbent per 1 liter. The concentrates are enriched through re-precipitation. NM are separated from the sorbent by acid dissolution followed by evolving as chloride complexes. The method of NM concentration based on heterogeneous hydrolysis is cheap and simple; it excludes the use of toxic and expensive reagents and sophisticated equipment, which is inevitable, for instance, in liquid extraction. The method has been tested repeatedly at different process solutions: the extraction of rare platinum metals from solutions of copper-nickel plant, platinum from solutions of sodium perchlorate

production and other plants employing NM electrodes.

Unfortunately, these investigations were finished and published at the end of the 1990s – the beginning of 2000s, when Russian industry was on the decline. Now, probably, there has come the time for attracting attention to this efficient and advanced method of NM extracting and concentrating. Detailed information about the process and its possible application can be received from author.

1. Pechenyuk S.I. Sorption-hydrolytical precipitation of platinum metals on inorganic sorbents. 1991, L.Nauka.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ БИОМАССЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧВАНИЯ

Шарафутдинов У.З.*, Шарипов Х.Т.**, Борбат В.Ф.***

**Навоийский горно-металлургический комбинат,*

***Ташкентский химико-технологический институт,*

****Омский Государственный Университет*

100011, г.Ташкент, ул.А.Навои, 32. тел.267-15-99

E-mail: sharkhas@yandex.ru

Технология извлечения благородных металлов и получения из них конечных продуктов представляет собой сложный цикл различных взаимосвязанных процессов. Среди них особое место принадлежит гидрометаллургическим процессам, в частности сорбции и особенно, если это касается вопросов концентрирования и низких концентраций металла.

В литературе имеются сведения о применении различных сорбентов в технологии извлечения благородных металлов, однако поиск новых эффективных сорбентов по-прежнему остается актуальным, поскольку большинство сорбентов применяемых на практике на золотодобывающих предприятиях республики получают по импорту и являются дорогостоящими.

Учитывая, что в технологии извлечения золота и серебра применяют активированные угли (АУ), нами предпринято исследование сорбции этих металлов из цианидных растворов после кучного выщелачивания на активированных углях, полученных из биомассы – фруктовых косточек [1].

С этой целью нами определены условия получения активированных углей из различных видов фруктовых косточек, исследована микропористая структура и по теории объемного заполнения микропор изучены параметры микропористой структуры АУ.

АУ получены методом карбонизации и определены оптимальные условия проведения процесса для различных видов исходного сырья. Установлено, что процесс карбонизации протекает в два этапа – низкотемпературная при 523-573 К и высокотемпературная при 1073-1173 К.

В температурном интервале 523-573 К происходит удаление летучих веществ и влаги.

В таблице 1 приведены параметры пористой структуры АУ, полученной из биомассы:

Таблица 1						
Тип	W_0 ,	V_c ,	V_{Me} ,	E_0 ,	S_r ,	X_0 ,
АУ	$см^3 г^{-1}$	$см^3 г^{-1}$	$см^3 г^{-1}$	кДж моль ⁻¹	$см^2 г^{-1}$	нм
АУ-А	0,29	0,39	0,11	25,6	743	0,39
АУ-В	0,30	0,38	0,08	19,4	600	0,50
АУ-Г	0,28	0,40	0,12	26,4	683	0,41
АУ-П	0,32	0,39	0,07	23,9	762	0,42
АУ-С	0,30	0,40	0,10	24,9	750	0,40

где: W_0 - объем микропор; V_c – предельный объем; V_{Me} - объем мезопор;

E_0 – характеристическая энергия; S_r – геометрическая поверхность микропор; X_0 – полуширина микропор.

В результате топохимических превращений в интервале температур 1073-1173 К осуществляется формирование углеродной структуры АУ.

Активация углей производилась углекислым газом и водяным паром. Идентифицированы и термодинамически оценены реакции образования оксида углерода при взаимодействии с диоксидом углерода и водяным паром. Показано возможность активации за счет окисления кислородсодержащими газами.

Предлагается следующий механизм активации углеродного вещества газообразными реагентами.

1. Исходные органические карбонизированные органические

материалы до температуры активации состоят из упорядоченной части, состоящих из призматического углеродного каркаса и так называемой аморфной части – больших углеродных радикалов, связанных с кристаллическим углеродом по граням призмы.

2. В процессе активации газообразными окислителями при температуре 1123-1223 К диффузия активатора в поры сопровождается химическим взаимодействием.

По такой характеристике АУ как степень обгара, наиболее микропористые угли образуются при степени обгара 50%, при 50-70% получают разнородно пористые угли с достаточно развитой микро- и макропористостью, а выше 75% макропористые угли. В таблице 2 приведены результаты активации карбонизатов перегретым водяным паром.

Таблица 2

Т _{актив} , К	Степень обгара, %	Насыпная плотность, г/см ³	Объем пор см ³ /г		Статистическая обменная емкость, мг/г. по				Механическая прочность, %	Удельная поверхность, м ² /г
			Микро*-пор	мезопор	йоду	Метиле- новому голубому золоту				
-	-	560	0,11	0,05	17,6	8,0	0,3	85	220	
923	19,7	510	0,31	0,11	530,0	170,0	13,1	86	410	
1023	40,1	475	0,38	0,14	880,0	210,0	29,0	84	780	
1123	54,2	420	0,32	0,21	215,0	215,0	25,0	82	790	

Как можно видеть из табл.2 полученный при 1223 К углеродный сорбент, несмотря на низкое значение насыпной плотности, имеет меньший объем микропор, что указывает на образование пористой структуры за счет мезо- и макропор.

Были проведены опытно-промышленные наработки партии углеродных сорбентов. Разработаны технические условия и технологический регламент на изготовление сорбентов в производственных условиях.

Исследование и сравнение сорбционной активности АУ с известными марками ионообменных смол проводили с помощью изотерм и кинетических кривых сорбции. Для их получения использовали бутылочный агитатор, обеспечивающий активное

перемешивание частиц сорбента в растворах металлов.

На рис.1 представлены изотермы сорбции золота и серебра из цианистых растворов.

При математическом описании изотерм сорбции было использовано уравнение Фрейндлиха:

$$a = K \times C^{1/n},$$

где a - равновесная концентрация металла в сорбенте, мг/г; C - равновесная концентрация металла в растворе, мг/л, K и n - константы.

Значения констант Фрейндлиха K и n приведены в табл.5., анализ которой позволяет провести сравнение сорбционной активности АУ.

Характер полученных изотерм показывает, что процесс сорбции золота и серебра на АУ из фруктовых косточек достаточно хорошо может быть описан изотермой Френдлиха, справедливой для неоднородных поверхностей.

В работе исследованы сорбционные свойства сорбента АУ по сравнению с сорбентами БАУ, АМ-2Б,

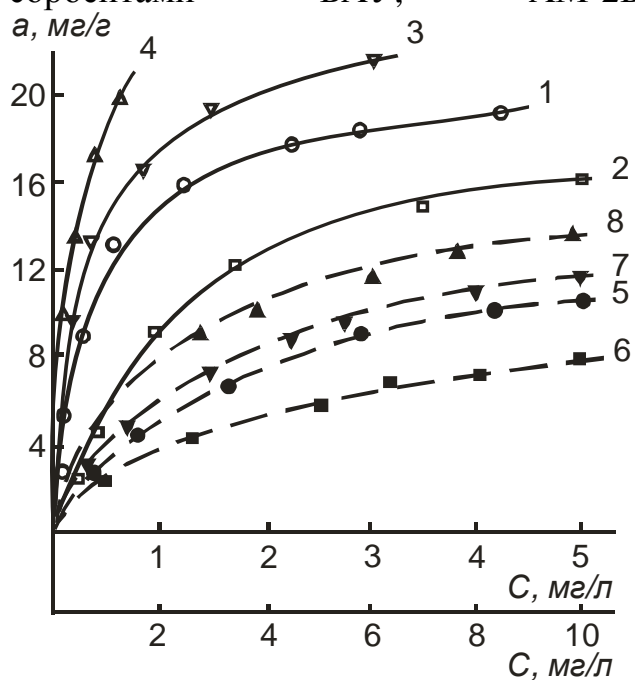


Рис.1. Изотермы сорбции золота (1)-(4) и серебра (5)-(8) из цианистых растворов АУ (1-5), БАУ (2-6), АМ-2Б (3-7), Россион (4-8).

Линеаризация изотерм в координатах $\ln a - \ln C$, позволяет оценить постоянные в уравнении Френдлиха:

$$\ln a = \ln K + 1/n \ln C,$$

Таблица 3

Сорбционные и механические характеристики АУ

Тип сорбент	Механическая прочность, %	Сорбируемые комплексы металлов			
		[Au(CN) ₂] ⁻		[Ag(CN) ₂] ⁻	
		Коэффициенты уравнения Фрейндлиха			
		<i>k</i>	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>n</i>
АУ	85,0	15,0	3,2	3,5	1,7

Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что сорбенты АУ из фруктовых косточек (табл.3) являются вполне конкурентоспособным и перспективным для угольно-сорбционной технологии извлечения благородных металлов из растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1.У.З.Шарафутдинов Извлечение золота и серебра из промышленных цианидных растворов активированным углем, полученным из биомассы Автор. Канд. Дис. Ташкент,2008г.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО СОРБЕНТА

Волков В.П., Михайленко М.А.
 ЗАО НПО «ГПС», *Purolite int. Ltd.*
 115201, Москва, Каширский пр-д, д.1/1, к.134.
 E-mail: NPOGPS@mail.ru

Разработан новый тип ионообменной смолы для извлечения рения из растворов с низким содержанием. Ионообменная смола производится фирмой Purolite int. Ltd. В промышленном масштабе. Технологические схемы с использованием нового ионита позволяют селективно и экономически выгодно извлекать рений из бедных по содержанию извлекаемого компонента растворов.

С использованием новой смолы была разработана технология извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана. Содержание рения в продуктивных растворах не превышало 0,8мг/л.

Сорбционная установка состоит из 25м³ колонны СНК-3 непрерывно-периодического действия и двух колонн для регенерации. Десорбаты перерабатывались экстракцией. Экстрагент – смесь

0,1÷0,15M ТАА + 0,1M ТБФ, разбавитель – дизельное топливо.

В качестве аппаратуры использовались центробежные экстракторы ЭЦТ-125 и ЭЦТ-250.

Черновой перренат аммония подвергался электродиализу.

Сорбционная технология внедрена на Навоийском ГМК (г. Навои, Республика Узбекистан) и защищена патентом РФ №2294392 от 24.05.2005г.

В настоящее время получено более 1 тонны перрената аммония марки АР-О.

NEW TYPE OF URANIUM SORPTION ON THE GLASS SURFACE AT ITS DETERMINATION FROM NANO- UP TO FEMTOMOLAR QUANTITIES BY A CHEMILUMINESCENT METHOD.

Valeri P. Kazakov, Gulshat A. Masyagutova, Alexandr V. Mamykin,
Vyacheslav A. Antipin.

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, 71 Prospect Oktyabrya, 450054 Ufa, Russia

e-mail: kazakov@anrb.ru

In the report it is illustrated by two examples how absorption processes on the glass surface play the main role in reactions of generation of the excited states and radiation of photons. Bright chemiluminescence (CL), accompanying oxidation of tetravalent uranium by xenon difluoride:



allows to observe uranium (IV) behavior in concentration, a number of order lower than 10^{-9} M. It is in this concentration area that the role of absorption processes on the glass surface becomes decisive. The report informs about a new kind of uranium (IV) adsorption, characteristic for solutions XeF_2 in which, as it is supposed, there is a chemical interaction with silicic components of glass as a result of which fine cavities which uranium (IV) enters are formed. Further this cavity is tightened by a thin film, which is preventing oxidation of uranium (IV) even at long warming up in the air at 150°C . It is possible to remove uranium from the surface and to make oxygen of air accessible to oxidation only by ultrasonic waves.

In other example we observed CL of disintegration of impurity organic peroxides in ethers solutions which was initiated by units of bipyridines complexes of ruthenium (II) adsorbed on the surface. Radiation of ruthenium

(II) having been concentrated in red area of a spectrum. This catalytic CL can be observed at concentration of a complex in an initial solution less than 10^{-10} M.

In the report it is emphasized, that processes of adsorption - desorption assume a leading role in physical and chemical, and in particular, kinetic behavior of substance, when the accent of the research is removed to area $10^{-9} \div 10^{-10}$ M.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project Nos. 08-03-00147-a), the Council on Grants at the President of the Russian Federation (Program of the State Support of Leading Scientific Schools, Grant NSh-2206.2008.3), the Chemistry and Materials Science Division of the Russian Academy of Sciences (Basic Research Programs "Theoretical and Experimental Research on the Nature of Chemical Bonding and the Mechanisms of the Key Chemical Reactions and Processes" and "Elaboration of Efficient Methods of Chemical Analysis and Investigation on the Structure of Compounds and Materials").

TECHNOLOGY AND APPLICATION OF COMPOSITE ION-EXCHANGER ON TITANIUM-PHOSPHATE BASIS

Gerasimova L.G.¹, Maslova M.V.¹, Shcherbakov V.M.²

¹-I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials (ICTREMRM) KSC RAS, Apatity, Russia, gerasimova@chemy.kolasc.net.ru, ²- Russian Federal Nuclear Centre – All-Russia Research Centre of Experimental Physics (RFNC RRCEP), Sarov, Russia, shcherbakov@otd5.vniief.ru

Nowadays, the general trend in handling liquid radioactive wastes (LRW) is minimizing their volumes through concentration and compacting. The effective materials in this case are inorganic ion exchangers. The available large class of ion exchangers contains attractive materials on the basis of titanium phosphate. As a rule, sorbents of this type are fairly costly, therefore have a limited area of application. The authors have developed a technology for the production of a composite titanium-phosphate sorbent on the basis of sphene concentrate (CaTiSiO_5), which is a waste product of apatite-nepheline ores concentration; hence its lower production cost. The technology involves stages of the concentrate digestion with sulphuric acid, crystallization from titanium(IV) sulphate solution of a little-soluble compound as a titanium-phosphate precursor, washing, modifying, granulating, and thermal treatment with the

production of granulated inorganic ion-exchanger. The optimal synthesis conditions for the titanium-phosphate precursor production are the following:

- contents in solution: TiO_2 -80-90 g/l, H_2SO_4 -420-430 g/l;
- consumption of silicium-bearing component (liquid glass with SiO_2 -20,3%), introduced at the onset of synthesis, in moles relative to titanium is $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=1:0.25$;
- heating of the mixture to 70-80°C followed by gradual addition of 60% phosphoric acid, at the molar ratio: $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1:1$
- synthesis duration (under stirring and heating) – 2-4 h, precipitate maturing (titanium-phosphate precursor) – 20- 24 hours.

It was noted that the structure of sorbent particles, during its formation, is essentially affected by the sequence and conditions of conducting the stages of washing, granulation, and thermal treatment of the titanium-phosphate precursor which, accordingly, limits its sorptional activity. There have been developed methods for washing of the composite precursor to reduce its hydrolysis, promoting the preservation in its structure of active functional groups facilitating the exchange process during the sorption. Observing the washing parameters provides the production of sorbent in its H- and Na forms with predesigned selectivity with regard to Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} cations. Table 1 outlines the conditions for the synthesis of H-form sorbents and their sorptional properties regarding cesium and strontium cations.

In terms of oxides, the sorbent composition is, w/o: : TiO_2 - 33-39, P_2O_5 -30-36, SiO_2 - 2,5-3,0. The starting solutions in the sorption studies of synthesized ion-exchangers under steady-state conditions (E) contained, respectively, 0.5 and 0.7 g/l of the metals.

The presence of silicium in ionite is practically insignificant for the E index during the sorption of the cesium cation, whereas it diminishes E during the strontium cation sorption. The reason for it is the difference in the ionite structure, in particular, the pore size on the surface of its particles. The silica gel, by spreading over the titanium-phosphate matrix, compacts its structure, hindering the penetration of the highly hydrated strontium cation from solution into the ionite, while the slightly hydrated cesium cation is sorbed easily. The total exchange capacity (in Na cation) of the materials synthesized varies between 3.5 and 4.8 $\text{mg-eq}\cdot\text{g}^{-1}$. The presence of free hydroxyl groups, including silan ones (alongside with the matrix phosphate functional groups exchanging the proton or Na cation for Cs-137 and Sr-90 radioisotopes) provides an effective extraction of Co-60 radioisotopes from process solutions. It was noted that increasing the silanol group contents in the ionite promotes a 1.5fold increase of the

sorbent exchange capacity.

Table 1. Experimental conditions and E of sorbents synthesized

№	TiO ₂ : P ₂ O ₅ , moles	TiO ₂ : H ₂ SO ₄ , in g/l	pH	E(Sr), mg/l	E(Cs), mg/g
1	1:1	85:420	2,75	53	165
1-1*	1:1	70:343	2,68	104	166.3
2	1:1	70:343	2,76	69	166.2
3	1:1	102:500	2,72	65	166.1
3-1*	1:1	102:500	2,76	100	166.5
4	1:1,5	85:420	2,52	37	166.1
4-1*	1:1,5	85:420	2,90	52	166.1
5	1:1,5	70:343	2,38	44	166.3
5-1*	1:1,5	70:343	2,93	67	166.1
6	1:1,5	102:500	2,36	27	166
6-1*	1:1,5	102:500	2,84	34	160.9
7	1:2	85:420	2,50	34	166.3
7-1*	1:2	85:420	2,87	36	165.0
8	1:2	70:343	2,41	35	165.9
8-1*	1:2	70:343	1,93	40	168
9	1:2	102:500	1,98	64	164.6
9-1*	1:2	102:500	1,91	67	166.3

*) – experiments without silicium addition

The testwork on LRW purification with the total activity of 1.7×10^5 Bq/l at the salt content of 10 g/l was carried out on 30 kg of composite sorbent per 28 m³ of process solution. The sorbent performance in terms of the strontium radioisotope was 97%. By preliminarily correcting the pH of the multi-component solution under purification it is possible either to increase or diminish the sorbent selectivity towards one or another component. Testing of the new sorbent on different objects has shown its applicability for nature conservation, each time varying the sorbent composition.

The technology has been pilot-scale tested and accepted for

introduction at Apatit JSC, with a project prepared, including specifications containing its sorptional and technical properties. Starting operation in steady-state conditions will allow to validate the process parameters and properties of the target product.

ADSORPTION OF PLATINUM METALS AND GOLD ON THE CARBAMIDE RESIN

Patrushev V.V., Bulganina L.P., Patrusheva T.N.
Institute of color metals of Siberian Federal University
Institute of Chemistry and Chemical Technology of SB RAN
Krasnoyarsk, Russia, pat55@mail.ru

In the process of platinum metals and gold reextraction from organic medium different kinds of reextragents are obtained: hydrochloric, nitric, ammoniac and so on. In these solutions, the complexes compounds of one, two, or all precious metals with different ligands can be present. The extraction of Pt, Pd, Rh, Ru, Ir and Au from reextragents solutions is carried out by one technological scheme by adsorption of platinum metals on the carbamide resin independent on the chemical composition, stability and form of coordinating compounds.

The essence of this technology is follow. Reextragents contact with carbamide resin at $\text{pH} = 0,5 - 1,0$ and temperature $90 - 95\text{ }^{\circ}\text{C}$. The adsorption of precious metals on resin was quite effective. After separation from solution and scrubbing by hot water the resin is dried at $50 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and annealed at $300 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$. The cremation of resin produce the $90 - 92\%$ concentrates of precious metals and gold. Solutions after adsorption of metals contained about 1 mg/dm^3 precious metals that is less of permissible limit in fault solutions.

Carbamide resin was obtained by know-how technique.

Adsorption of precious metals by carbamide resin was carried out from nitric solution contained, g/dm^3 : Pt 9,5; Pd 0,001; Rh 6,2; Ir 3,4; Ru 6,9; Au 0,04. After treatment of solution by carbamide resin and separate resin in filtrate was found, g/dm^3 : Pt 0,0; Pd 0,0; Rh 0,1; Ir 0,6; Ru 0,1; Au 0,0 by dates of assaying spectral analysis. The adsorption of precious metals on resin was for Pt and Pd 100 %, for Rh, Ir, Ru more than 99,9 %.

The development of technique of high quantity adsorption of platinum metals and gold on the carbamide resin can be carrying out from different solution of dressing manufactory.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ НА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ

Соколова Л.И., Сигида Е.А., Чучалина И.В., Шапкин Н.П.
Дальневосточный государственный университет, 690950 г.
Владивосток, ул. Октябрьская 27, sokolova@chem.dvgu.ru

Cephalosporin antibiotics are the largest and varied class of drugs. These medicaments are widely applied in treating different diseases in the present time. Sorption in modified sorbents is used for concentrating these compounds. The method makes it possible to improve degree of extraction, purify sample from interferences and prolong time of chromatographic column life. The aim of the work is investigate possibilities of application ceolite from Chuguevskoye deposit and vermiculite for concentrating cefazoline antibiotics and analyze them by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography (RP HPLC).

Цефалоспориновые антибиотики (производные 2х органических кислот цефалоспориновой и цефалоспорановой) – наиболее многочисленный и разнообразный по химической природе класс (бэта) β -лактамовых антибиотиков, характеризующийся устойчивостью к β -лактамазам грамотрицательных бактерий, пониженной токсичностью, лучшей всасываемостью, более длительным пребыванием в организме [1-2].

Определение остаточных количеств многих из них в биологических объектах – актуальная задача, сложность которой, прежде всего, состоит в пробоподготовке. Необходимо использовать методы, позволяющие сконцентрировать вещество в приемлемых для анализа количествах.

Сорбционное концентрирование перспективно благодаря простоте выполнения, использованию минимальных количеств токсичных органических растворителей, достижению высоких коэффициентов концентрирования.

Нами исследована возможность концентрирования цефалоспориновых антибиотиков 1-3 поколений (цефазолин, цефуроксим, цефтриаксон), с последующим определением их методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

Характеристика применяемых антибиотиков

Фармацевтические формы: цефазолин (натриевая соль)®, цефуроксим и цефтриаксон® – были получены из аптечной сети. Им

соответствуют стандартные образцы цефазолина, цефуроксима и цефтриаксона. Одна упаковка каждого из используемых лекарственных препаратов содержит 1 г химически чистого антибиотика. Растворы антибиотиков готовили, исходя из терапевтических доз с концентрацией 0,25-2 мг/мл.

Сорбенты: 1. Природный вермикулит Кокшаровского месторождения Приморского края (приготовлен на кафедре неорганической и элементоорганической химии Дальневосточного государственного университета)

2. Природный классифицированный цеолит Чугуевского месторождения Приморского края (приготовлен на кафедре неорганической и элементоорганической химии Дальневосточного государственного университета)

Аппаратура:

Жидкостной хроматограф «Shimadzu» LC-6A (Япония), с УФ-детектором; рабочие длины волн 220 и 254 нм. Колонка Zorbax ODS (4,5 x 15 мм), подвижная фаза ацетонитрил : вода (50:50 v/v). Хроматомасс-спектрометр Agilent 1100 Series LC/MSD (APCI). Колонка Hyperssil ODS (4,5 x 125 мм), детектор - диодная матрица, рабочие длины волн 210 и 254 нм, подвижная фаза ацетонитрил : вода (50:50 v/v).

Проведение сорбции

Для изучения сорбции антибиотиков в *статических условиях* точные навески сорбента смачивали 1, 1,5 и 2 мл ацетонитрила в зависимости от структуры сорбента и заливали на 24 часа водным раствором антибиотика с концентрацией 1 мг/мл. Отделяли раствор от сорбента фильтрованием. Концентрацию антибиотиков в фильтрате и в водном растворе определяли хроматографически с помощью градуировочного графика.

Расчет коэффициентов распределения проводили по формуле

$$D = C_{тв.} / C_{в.} ,$$

где $C_{тв.}$ – концентрация антибиотика на сорбенте,

$C_{в.}$ - концентрация антибиотика в водном растворе.

Обсуждение результатов

Цефуроксим является антибиотиком 2-го поколения, наиболее часто применяемым при лечении различных инфекционных заболеваний (1). Однако его терапевтическая доза невелика и, как следствие, концентрация в биологических жидкостях ниже предела обнаружения хроматографических методов анализа. Это вызывает необходимость его предварительного концентрирования. Ранее нами исследован процесс сорбции этого антибиотика на продажных

сорбентах (патроны ДИАПАК С₈) [3,4]. В данной работе исследована сорбционная способность цефуроксима в статических условиях на природных сорбентах. На примере цефуроксима сравнили сорбционные свойства продажных сорбентов (патронов ДИАПАК С₈) со свойствами природных. В таблице приведены коэффициенты распределения (D) цефуроксима на различных сорбентах.

Для исследуемых антибиотиков получены кривые сорбции на сорбентах, приготовленных на основе Чугуевского цеолита и вермикулита. Показано, что вермикулит обладает большей избирательной способностью по отношению к цефалоспориновым антибиотикам.

Коэффициенты распределения цефуроксима на сорбентах

Сорбенты	Природный вермикулит	Чугуевский цеолит	ДИАПАК С ₈
Коэффициент распределения	64,04 %	42,2 %	49,38%

При использовании сорбентов для концентрирования разбавленных растворов антибиотиков не происходит разрушения последних и достигается концентрация, достаточная для проведения анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Предложенный метод концентрирования был использован для оценки содержания антибиотиков в биологических жидкостях.

ЛИТЕРАТУРА :

1. Егоров Н. С. Основы учения об антибиотиках. М.: Высш. Школа, 1998. 455 с.
2. Шапошников В.Н., Нефелова М. В., Орлова И.И., Силаев А. Б. Антибиотики. М.: Высш. школа, 1965, 450 с.
3. Соколова Л. И., Чучалина И. В., Машкина А. В. / Исследование возможности использования патронов ДИАПАК для концентрирования цефалоспориновых антибиотиков. Тез. докл. конф. «Аналитика 2004 г.» М. , С. 206.
4. Соколова Л. И., Чучалина И. В. // Журнал аналит. химии. 2006. Т. 61. №12. С. 1238-1242.

ADSORPTION OF PRECIOUS METALS ON SOME LIGNOPHENOL COMPOUNDS

Katsutoshi Inoue¹, Durga Parajuli¹, Kanjana Khunathai¹,
Hidetaka Kawakita¹, Keisuke Ohto¹, Hiroyuki Harada¹
and Masamitsu Funaoka²

¹*Department of Applied Chemistry, Saga University, Saga 840-8502, Japan*

²*School of Bioresources, Mie University, 1577 Kurima-maciya-cho, Tsu,
Mie 514-8507, Japan, inoue@elechem.chem.saga-u.ac.jp*

Keywords: lignophenol, adsorption, removal of heavy metals, recover of precious metals

Abstract. Lignophenol is novel biodegradable polymeric material which is produced at cheap cost from various biomass wastes like wood waste by immobilizing functional groups of phenol and/or polyphenol onto polymer matrices of lignin contained in biomass wastes. Its functionality can be further improved by immobilizing a variety of functional groups like primary amine and dimethylamine. In the present work, various types of adsorption gels for metal ions were prepared from lignophenol and it was found that precious metals like gold(III), palladium(II) and platinum(IV) are very selectively adsorbed on these adsorbents with very high capacity over wide concentration region of hydrochloric acid while base metals like iron, copper, zinc, tin and so on are not practically adsorbed. In addition, the adsorbed gold was found to exist as metallic gold powder on the surface of the adsorbents, which suggests the high possibility for the application to the recovery of gold from various waste like spent mobile phone.

Introduction

The main components of plants are cellulose, hemicellulose and lignin; i.e., depending on the kinds of plants, wood, for example, contains 10-30% lignin. Compared with the cellulose and hemicellulose, the effective use of lignin has not been progressed owing to the difficult separation of lignin from cellulose and hemicellulose without their denaturation. In recent years, Funaoka et al. [1] developed a novel separation process to recover lignin compounds from waste plants as a novel type of phenolic lignin-based polymer (lignophenol derivatives) based on sophisticated molecular design away from cellulose and hemicellulose. This separation process includes a phase-separation reaction system consisted of organic phase of phenol derivatives and aqueous phase of concentrated acid. During the reaction, polysaccharides are depolymerized into sugar compounds in the aqueous phase completely separated from lignophenol derivatives formed in the organic phase. The lignophenol derivatives are characterized by their unique functions different from conventional lignin in spite of retention of

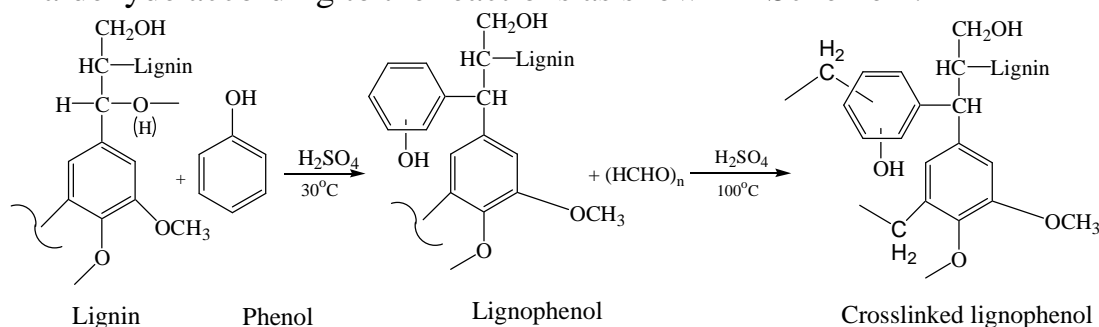
the original inter unit linkage.

It is further expected to easily prepare some advanced adsorption gels from lignophenol compounds for metal ions, which are biodegradable and, therefore, environmentally benign, by incorporating some functional groups with high affinity and selectivity for specified metal ions by means of simple chemical modification.

In the present work, we have prepared some novel adsorption gels from wood powder according to the phase separation process to examine their adsorption behaviors for some metal ions.

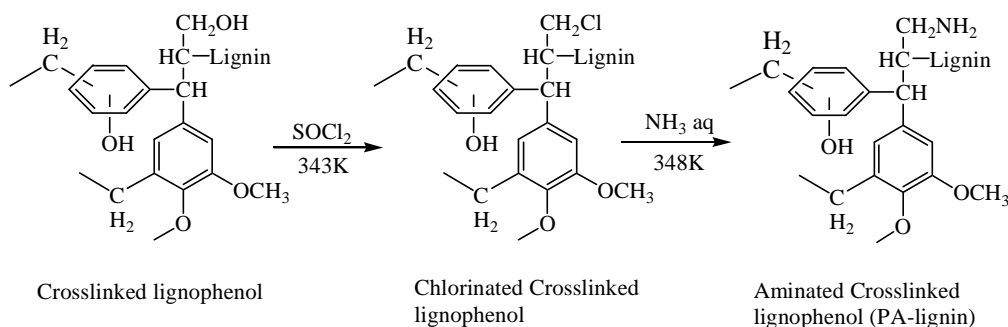
Preparation of Lignophenol Gels

Adsorption gel of lignophenol was prepared by crosslinking the lignophenol prepared according to the phase separation process with formaldehyde according to the reactions as shown in Scheme 1.

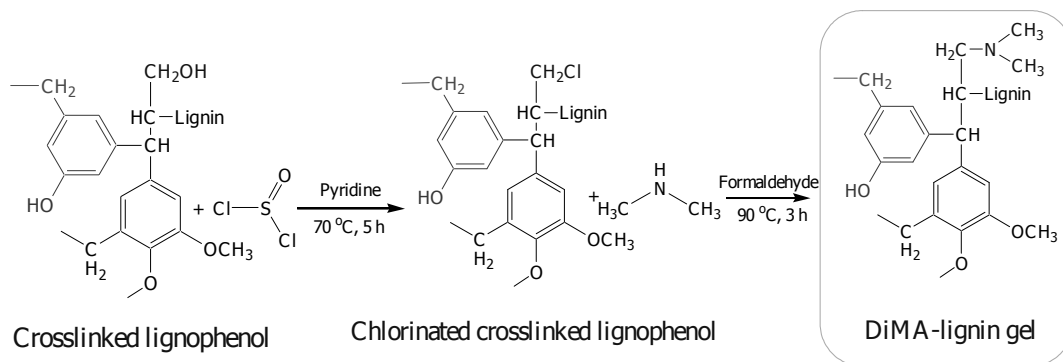


Scheme 1. Preparation of crosslinked lignophenol

Further, functional groups of primary amine and dimethylamine were immobilized onto the polymer matrices of crosslinked lignophenol by the chemical modifications as shown by Scheme 2 and 3, respectively. These are abbreviated as PN-lignin and DM-lignin, respectively, hereafter.



Scheme 2. Preparation of PN-lignin



Scheme 3. Preparation of DM-lignin

In the present work, gels of crosslinked lignophenol and PN- and DM-lignin were tested for the recovery precious metals, especially gold.

Recovery of Precious Metals by Means of Adsorption on Gels of Lignophenol, PN-Lignin and DM-Lignin

Since precious metals contained in various wastes are recovered from hydrochloric acid solutions in commercial scale recovery process, the adsorption test of precious metals like gold, palladium and platinum were also carried out from hydrochloric acid.

Figure 1 shows the plot of % adsorption of some precious metals (Au(III), Pd(II), Pt(IV)) and base metals (Fe(III), Cu(II), Zn(II), Sn(IV)) on crosslinked lignophenol gel from varying concentration of hydrochloric acid. As seen from this figure, only gold(III) is adsorbed over the whole concentration region of hydrochloric acid while adsorption of other metal ions is practically negligible.

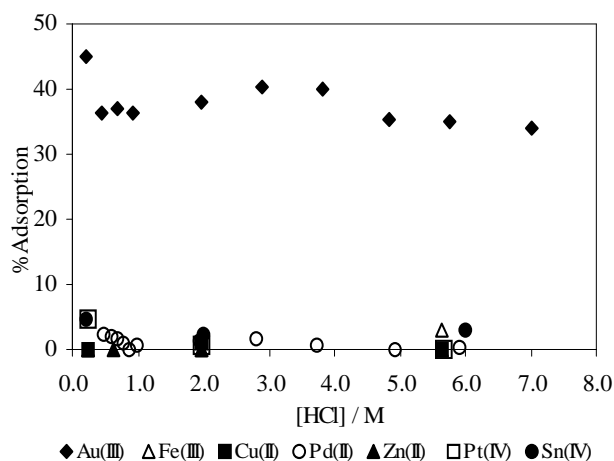


Fig.1 Effect of hydrochloric acid concentration on the adsorption of some metal ions on lignophenol gel [2,3].

Initial concentration of metal ions = 0.2 mM, dry weight of the gel = 20 mg, volume of the test solution = 15 mL, shaking time = 24 h, temperature 303 K.

Figure 3 shows the adsorption isotherm of gold(III) on this gel from 0.5 M hydrochloric acid. As seen from this figure, the adsorption is the Langmuir-type adsorption. The maximum adsorption capacity for gold was evaluated as high as 1.92 mol/kg-dry gel (= 378 g Au/kg-dry gel). The extraordinary

high adsorption capacity was ascribed to the formation of metallic gold on the surface of gel accompanied by the reduction of gold (III) ion by hydroxyl groups of lignophenol, which was confirmed by means of XRD, SEM, TEM and observation by digital microscope after adsorption of gold [2,3].

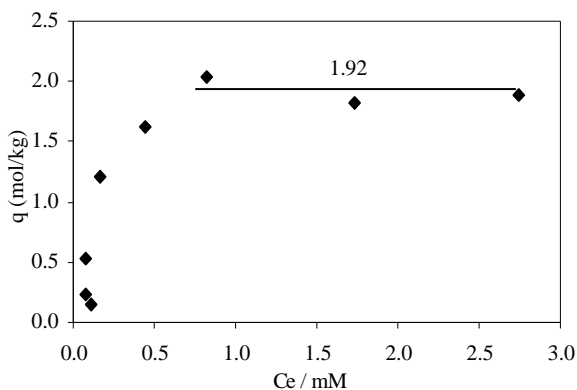


Fig.2 Adsorption isotherm of gold(III) on lignophenol gel from 0.5 M hydrochloric acid.

Further, very interestingly, it was observed that aggregates of fine gold particles were floating on the surface of hydrochloric acid solution after adsorption as shown in Fig. 3.

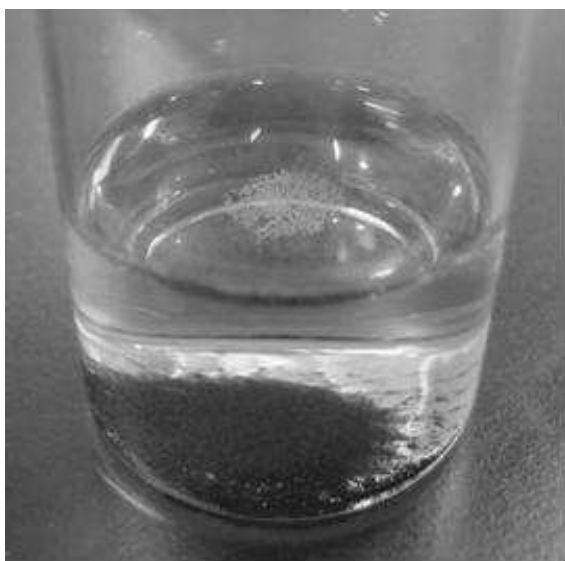


Fig.3 Photograph of aggregates of gold fine particles floating on water surface after adsorption.

By immobilizing foreign functional groups like primary amine or dimethylamine onto polymer matrices of crosslinked lignophenol, i.e. PN-lignin and DM-lignin, the adsorption behavior for precious metals was changed while they were inert to base metals as shown in Fig. 4 in the case of DM-lignin gel, for example. That is, by immobilizing amine-type functional groups, adsorption of platinum(IV) and palladium(II) was improved [4].

Figure 5 shows the adsorption isotherms of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) on PN-lignin gel as well as on DM-lignin gel. As seen from this figure, the adsorption of gold(III) was much improved in particular. That is, the maximum adsorption capacity of gold(III) was as high as 7.25 mol/kg-dry gel (= 1428 g/kg) for DM-lignin gel while it was 1.95 mol/kg-

dry gel for PN-lignin gel, which is nearly the same with that of lignophenol gel.

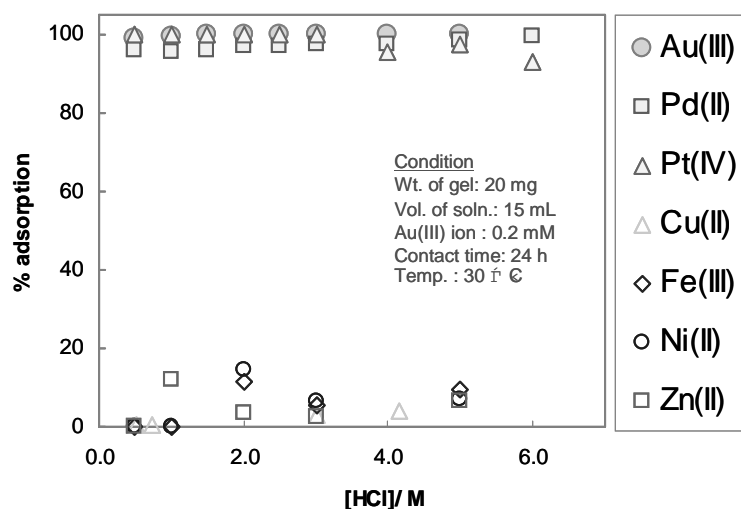
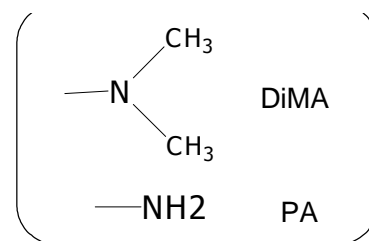
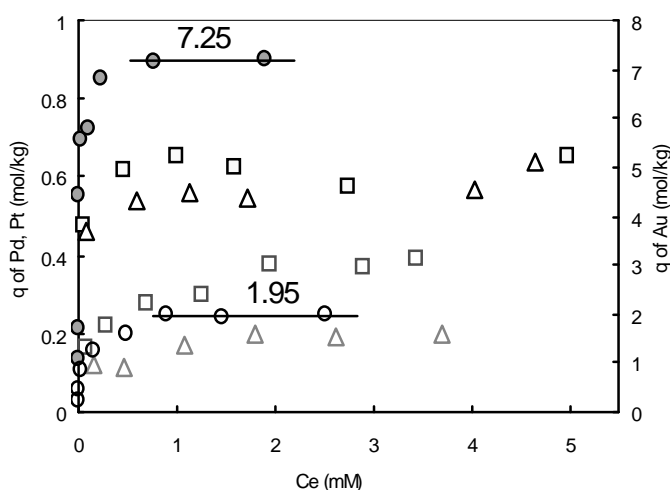


Fig.4 Effect of hydrochloric acid concentration in the adsorption of some metal ions on DM-lignin gel.



Condition
 Wt. of gel: 10 mg
 Vol. of soln.: 15 mL
 Contact time : 100 h
 [HCl] / M : 0.5 M
 Temp. : 30 °C

Fig. 5 Adsorption isotherms of gold(III), palladium(II) and platinum(IV) on PN(PA)- and DM(DiMA)-lignin gel.

Conclusion

Novel biodegradable polymeric materials of lignophenol compounds produced from biomass wastes exhibit interesting adsorption behaviors for precious metals, which can be expected as alternatives for conventional functional polymers produced from petroleum.

Acknowledgement

The present work was financially supported in part by Grant-in-Aid for Scientific Research of Japan Society for Promoting Science (JSPS) (No. 19560757).

References

- [1] M.Funaoka: *Polym.Int.*, 47 (1998), 277.
- [2] D.Parrajuli, K.Inoue, M.Kuriyama, M.Funaoka, K.Makino: *Chem.Lett.*, 34 (2005), 34
- [3] D.Parajuli, C.R.Adhikari, M.Kuriyama, H.Kawakita, K.Ohto, K.Inoue, M.Funaoka: *Ind.Eng.Chem.Res.*, 45 (2006), 8
- [4] D.Parajuli, H.Kawakita, K.Inoue, M.Funaoka: *Ind.Eng.Chem.Res.*, 45 (2006), 6405

SORPTION TECHNOLOGIES FOR LIQUID RADIOACTIVE WASTE PROCESSING – EXAMPLES OF PRACTICAL APPLICATION

V.V.Milyutin, V.M.Gelis, E.A.Kozlitin

Frumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the
Russian Academy of Sciences, NPO "RADON", vmilyutin@mail.ru

During the operation of nuclear fuel cycle enterprises and nuclear power facilities vast volume of low- and intermediate-level liquid radioactive waste (LRW) is generated. Processing of the above waste constitute an integral part of the radioactive material handling. As a rule, the decontamination of LRW from long-lived cesium and strontium radionuclides is performed by means of the sorption techniques using both organic ion exchange resins and different types of inorganic sorbents. Due to the higher selectivity towards cesium and strontium ions as well as the high chemical, thermal, and radiation stability of inorganic sorbents the application of the latter to the LRW decontamination is more promising.

Systematic studies of the sorption-selective characteristics of different sorbent types allowed an aimed selection of the most effective sorbents for the removal of cesium and strontium from solutions of various composition. The highest selectivity towards cesium ions is demonstrated by sorbents based on the transition metal ferrocyanides, whereas synthetic zeolites and sorbents based on mixed manganese (III, IV) oxides reveal the best selectivity towards strontium. For the tests we used the following sorbent brands: NGS - nickel ferrocyanide deposited onto the silica gel surface; FNS - nickel ferrocyanide deposited onto the surface of silica gel modified by means of the hydrothermal technique; CMP – synthetic zeolite of A type; MDM – mixed manganese (III, IV) oxide. Experimental batches of the above mentioned sorbents have been produced on the pilot facility at

the Frumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS).

The results obtained in the full-scale and pilot tests of the sorption technologies for the removal of cesium and strontium radionuclides from low- and intermediate-level LRW of different composition are given below.

Decontamination of liquid radioactive waste arising from nuclear powered fleet

In the course of operation of the nuclear powered fleet ships a considerable quantity of low- and intermediate-level LRW is generated, the major activity of those being accounted for by the presence of long-lived cesium and strontium radionuclides. To handle the waste in question, an industrial facility for the nuclear powered fleet LRW processing has been designed and constructed at the "Atomflot" repair and technological enterprise (RTE), in the city of Murmansk.

Feed LRW after averaging, pH adjustment, and mechanical filtration is passed through the two sorption columns connected in series loaded with ferrocyanide NGS sorbent and synthetic zeolite of CMP brand. Sorbent bed volume in each column is 500 L. Emerging filtrate after analysis is routed either into the open basin, or returned for the repeated processing. After the sorbents become exhausted and saturated by radionuclides they are unloaded and transferred by the hydrotransport into the solid radioactive waste repository.

The experience gained in over 10 years of the facility operation showed the average sorbent resource for decontamination of LRW from radionuclides to the levels meeting the norms for the radionuclide release into an open basin to be not less than 5000 bed volumes (b.v.) for ferrocyanide sorbents and not less than 2000 b.v. for synthetic zeolites.

Decontamination of special sewage effluents at PA "Mayak"

The pilot scale tests of the technology for decontaminating the special sewage effluents of PA "Mayak" from cesium radionuclides were conducted using ferrocyanide NGS sorbent. After the mechanical filtering the special sewage effluent was passed through the sorption column loaded with 3.85 m³ bed of NGS sorbent. The pilot scale test results showed that the ferrocyanide NGS sorbent provides the special sewage effluent decontamination from ¹³⁷Cs with the decontamination factor of $D_f > 10$ in the amount of 11-15 thousands of b.v.

Filtrates emerging from the sorption decontamination stage on NGS sorbent were transferred to the standard decontamination facility equipped

with KU-2 sulfocationite and AN-31 anionite. Concentration of ^{137}Cs in the decontaminated water amounted 30-50 Bq/L.

Decontamination of the spent fuel assembly cooling pool water at PA “Mayak”

Water in the cooling pool for the spent fuel assemblies (SFA) at PA “Mayak” constitutes a low-salt solution with the salt content as low as 10 mg/L and the specific activity of $\sim 10^5$ Bq/L. Up to the 87-90% of the gross water activity is accounted by ^{137}Cs radionuclide.

The decontamination process was conducted by feeding water into the sorption column loaded with ferrocyanide NGS sorbent bed of 65 L volume. The full-scale tests results showed that the effective decontamination from ^{137}Cs with the $D_f > 10$ occurred up to 120000 b.v. of water passed through the column. Simultaneously the decontamination from ^{60}Co и ^{54}Mn radionuclides was observed with the D_f values of 3-11 and 2-7, respectively.

Decontamination of LRW originated at special “Radon” centers

The sorption technology was tested for decontaminating storage tank LRW at Rostov and Murmansk special “Radon” centers. LRW of the type is characterized by the complex radionuclide composition due to the presence of long-lived ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{226}Ra , and ^{239}Pu radionuclides.

LRW was processed at the mobile “EKO-2” facility. The basic part of the alpha-emitting radionuclides was removed at the micro- and ultrafiltration stages. Decontamination from strontium and radium was conducted at the MDM sorbent. In the period of 2005-2007 over 550 m³ of LRW has been processed at the facility. The specific activity values by ^{90}Sr and ^{226}Ra radionuclides in the filtrates after the MDM sorbent did not exceed the level of 1 Bq/L.

Decontamination of the special laundry and sump NPP effluents

Tests of the decontamination technology for the special laundry and sump NPP effluents were conducted at the experimental facility comprising the ozonizing unit, microfiltration unit, and sorption unit. Tests of the facility were performed on actual LRW of Kursk NPP.

The ozonizing technique was used to remove from solutions the organic complexing and surface-active substances. Suspended and colloidal radionuclide species were removed using the microfiltration technique with Trumem™ metal-ceramic membrane based filtering media. Sorption end-polishing of the microfiltration stage filtrate was conducted using ferrocyanide FNS sorbent. The proposed technology allowed the reduction

of the radionuclide content in the decontaminated effluent to the level below 3 Bq/L. In total about 850 L of the special laundry effluents and 650 L of the sump effluents have been processed at the facility. The secondary waste (concentrate) volume amounted about 0.23% of the decontaminated water volume; the waste concentrating factor was ~ 420.

Thus, the results of the full-scale and pilot tests of the sorption technologies given in this paper showed the high efficiency of the technology for the removal of cesium and strontium radionuclides from different types of low- and intermediate-level LRW.

КОЛЛОИДНО-УСТОЙЧИВЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ НАНОСОРБЕНТЫ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М.,
Царев С.А., Сергиенко В.И.

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022, Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159
avramenko@ich.dvo.ru*

Дезактивация радиационно загрязненных территорий и материалов остается одной из наиболее актуальных и трудноразрешимых экологических задач. Вследствие селективного связывания радионуклидов компонентами почв и грунтов эффективность широко распространенных технологий элюирования радионуклидов растворами минеральных кислот и органических комплексонов невелика, а применение для дезактивации сорбентов, селективных по отношению к радионуклидам, существенно ограничивается трудностями их равномерного распределения в пористых средах и полного извлечения отработанных сорбентов для дальнейшего захоронения. Высокий потенциал нанотехнологий в области защиты окружающей среды в последние годы убедительно подтверждается созданием активных наноразмерных частиц на основе железа (0) и оксидов металлов [1]. Благодаря высокой проникающей способности такие материалы применимы для разрушения и/или локализации токсичных металлов в грунтах. По нашему мнению, получение наноразмерных коллоидно-устойчивых сорбентов, селективных по отношению к радионуклидам, может стать шагом к решению наиболее острых проблем дезактивации твердых сыпучих отходов - почв, грунтов, строительных материалов, загрязненных

осколочными, коррозионными и трансурановыми радионуклидами - и обеспечить значительный рост эффективности технологий обращения с радиоактивными отходами в целом.

Целью данной работы было создание наноразмерных сорбентов, коллоидно-устойчивых в пористых средах и селективных по отношению к радионуклидам ^{90}Sr и ^{137}Cs , и разработка способов их применения для дезактивации сыпучих материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эмульсии с иммобилизованными наночастицами сорбентов, селективных по отношению к ионам цезия, получали последовательным добавлением к силоксан-акрилатной эмульсии КЭ-13-36 (НПО «ИКАР», Киев, Украина) с содержанием полимера 0.01% 14 ммоль/л CoCl_2 и эквивалентного количества $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Эмульсии с иммобилизованными наночастицами сорбентов, селективных по отношению к ионам стронция, получали последовательным добавлением к эмульсии КЭ-13-36 с содержанием полимера 0.005% по 4 ммоль/л BaCl_2 и CaCl_2 и 8 ммоль/л Na_2SO_4 . Наночастицы ферроцианидов кобальта, стабилизированные полиакриловой кислотой, получали добавлением к 0.1% раствору полиакриловой кислоты (рН=7) CoCl_2 60 ммоль/л и эквивалентного количества $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Динамические эксперименты по дезактивации 1 г Чугуевского цеолита с сорбированными радионуклидами ^{137}Cs или ^{90}Sr - ^{90}Y проводили при скорости потока дезактивирующего раствора 0.5 мл/мин. Для дезактивации от радионуклидов цезия использовали эмульсию КЭ 13-36 с иммобилизованным ферроцианидом кобальта, содержащую 10 г/л KCl , или раствор полиакриловой кислоты с наночастицами ферроцианида кобальта; для извлечения стронция - эмульсию КЭ 13-36 с наночастицами сульфата кальция/бария.

Активность радионуклидов цезия и стронция в твердой и жидкой фазах после пропускания дезактивирующего раствора определяли на гамма-спектрометре Аспект 1С и бета-спектрометре Гамма+ «Прогресс», соответственно. Размер и электрокинетический потенциал частиц определяли с помощью ZetaSizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). АСМ изображения получены с применением атомно-силового микроскопа фирмы NT-MDT (г. Зеленоград, Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Присутствие в дезактивирующем растворе веществ, связывающих радионуклиды в прочный комплекс, и уменьшающих

реальную концентрацию ионов радионуклида в растворе повышает эффективность дезактивации пропорционально константе устойчивости такого комплекса. Для радионуклидов, например – цезия, число комплексов, имеющих константы устойчивости более 100, весьма ограничено, в то же время известны кристаллические сорбенты, имеющие коэффициенты разделения для радионуклидов цезия порядка 10^6 [2]. Однако, применение таких сорбентов в процессах дезактивации сыпучих материалов требует значительного времени для установления равновесия и существенно ограничивается сложностью полного отделения дезактивирующего агента (сорбента) от дезактивируемого материала.

Решение проблемы, по нашему мнению, может быть найдено при использовании наноразмерных частиц селективных сорбентов, иммобилизованных в полимерные эмульсии (латексы) или стабилизированных карбоксилсодержащими полиэлектролитами, обладающих высокой коллоидной устойчивостью и способностью протекать через пористые среды без фильтрации дисперсной фазы. В этом случае появляется возможность значительно ускорить скорость обмена радионуклидов между дезактивируемым материалом и наноразмерным сорбентом и в последующем легко отделить промыванием дезактивирующий сорбент от дезактивируемого материала.

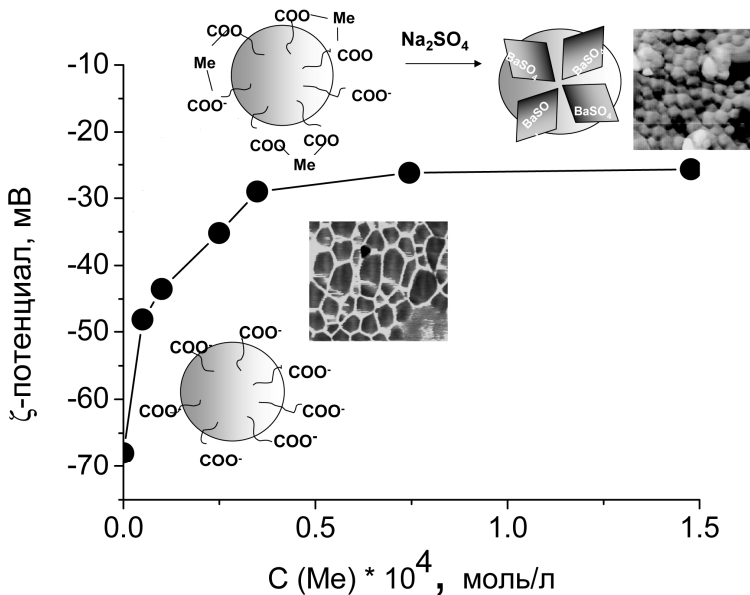


Рис.1. Схема образования наноразмерного кристаллического сорбента – сульфата бария – в эмульсии КЭ 13-36. АСМ изображения получены для участков 2×2 мкм.

Наличие анионных центров на поверхности частиц в акрилат-содержащих эмульсиях обуславливает возможность связывания с ними ионов двухвалентных металлов-прекурсоров селективных сорбентов. При формировании наночастиц количество введенного иона металла ограничивали началом плато на зависимости

электрокинетического потенциала частиц эмульсии от концентрации металла в растворе (Рис.1), так как добавление избыточного количества металла приводит к образованию нестабилизированных частиц сорбентов в растворе.

На приведенных АСМ изображениях (Рис.1) видно, что на поверхности пленки, образованной эмульсией КЭ 13-36, с иммобилизованным нанокристаллическим сульфатом кальция/бария, четко различимы частицы, напоминающие по форме ягоды малины.

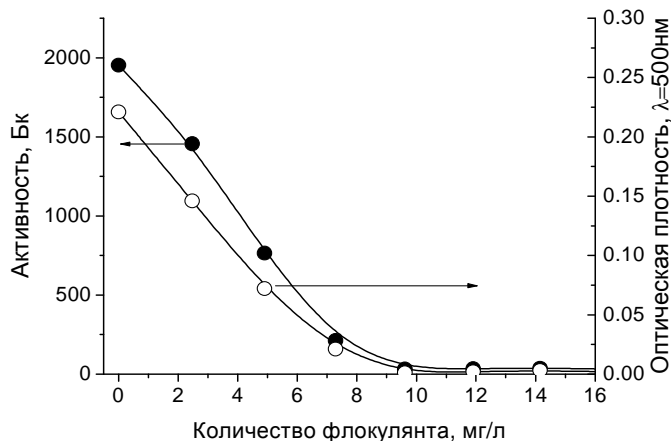


Рис.2. Осаждение флокулянт «Хитофлок» эмульсии КЭ 13-36, с иммобилизованным ферроцианидом кобальта, после дезактивации цеолита от радионуклидов цезия.

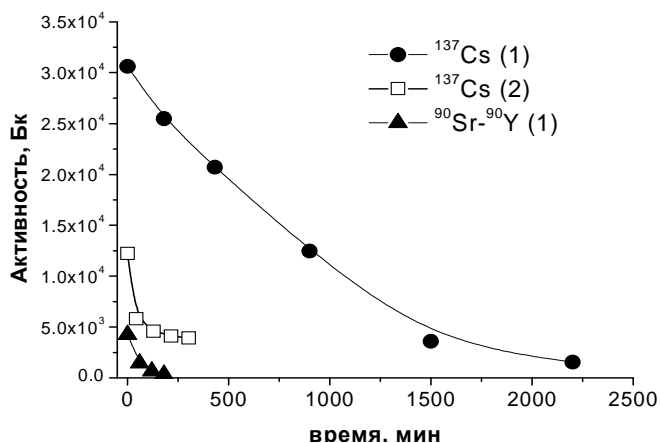


Рис.3. Дезактивация цеолита наночастицами селективных сорбентов, иммобилизованных в эмульсиях КЭ 13-36 (1) и стабилизированных полиакриловой кислотой (2).

стабильность при фильтрации в пористых средах - после 50 циклов фильтрации эмульсии КЭ 13-36 с иммобилизованными

Наночастицы ферроцианида кобальта, стабилизированные полиакриловой кислотой, имели размер 50-55 нм, а иммобилизованные в эмульсии КЭ13-36 сохраняли исходный размер частиц эмульсии – 160-162 нм.

При этом после дезактивации коллоидная устойчивость таких систем может быть контролируемо снижена добавлением катионных флокулянтов, обеспечивая тем самым высокую эффективность извлечения радионуклидов из растворов – Рис.2. Благодаря иммобилизации в устойчивые полимерные коллоиды наночастицы селективных сорбентов сохраняют высокую

наночастицами ферроцианида кобальта через слой природного цеолита содержание кобальта в эмульсии и ее оптическая плотность оставались неизменными, аналогичный результат был получен при фильтрации ферроцианидов кобальта, стабилизированных полиакриловой кислотой.

Сочетание высокой селективности иммобилизованных в эмульсии наноразмерных сорбентов с легкостью их извлечения из растворов позволяют рекомендовать разработанные системы для дезактивации различных материалов. Приведенный на Рис.3 пример дезактивации цеолита от радионуклидов цезия и стронция подтверждает, что использование эмульсий с наноразмерными селективными сорбентами позволяет многократно повысить эффективность дезактивации ионообменных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schrick B. et al.// Chemistry of Materials. 2004. V.16. P.2187-2193.
2. Al-Attar L. et al.// J. Materials Chemistry. 2003. V.13. P.2969-2974.

FIXATION MODES OF COPPER(II) IN THE COURSE OF SORPTION AT ZINC, CADMIUM AND THALLIUM (I) DIALKYLDITHIOCARBAMATES. THE ROLE OF HETEROPOLYNUCLEAR COMPLEXATION.

T.A. Rodina, O.V. Loseva, A.V. Ivanov, O.A. Bredyuk

Institute of Geology and Nature Management, Far East Division of Russian Academy of Sciences, Ryolochny Lane 1, Blagoveschensk, 675000 Russia
alexander.v.ivanov@chemist.com

Amur State University, Ignatiev Highway, 21, 675027 Russia

Since Cu^{2+} ions shown pronounced chemical affinity for sulfur-containing reagents, transition metal dialkyldithiocarbamates themselves seem to be attractive chemisorbents.

This study reports the role of heteropolynuclear complexation and the fixation modes of Cu^{2+} ions in the course of sorption at freshly precipitated zinc, cadmium and thallium(I) dialkyldithiocarbamates on ESR data.

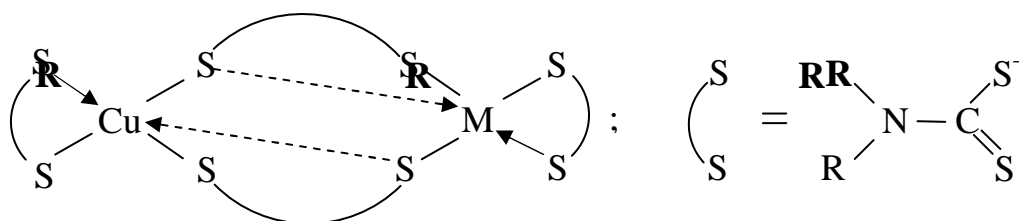
The initial dimethyl-, diethyl-, *cyclo*-pentamethylene-, and *cyclo*-hexamethylenedithiocarbamates: binuclear $[\text{Zn}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) (sorbents **I**, **II**) and $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$ [1]) (sorbents **III**, **IV**) and polynuclear $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$ [2] (sorbent **V**)

were prepared by interaction between Zn^{2+} , Cd^{2+} and Tl^{+} salts and appropriate dialkyldithiocarbamate ions in aqueous solutions. Freshly prepared transition metal dithiocarbamates are voluminous precipitates with developed surfaces; they are negligibly soluble in water. Precipitated dialkyldithiocarbamates were washed using decantation.

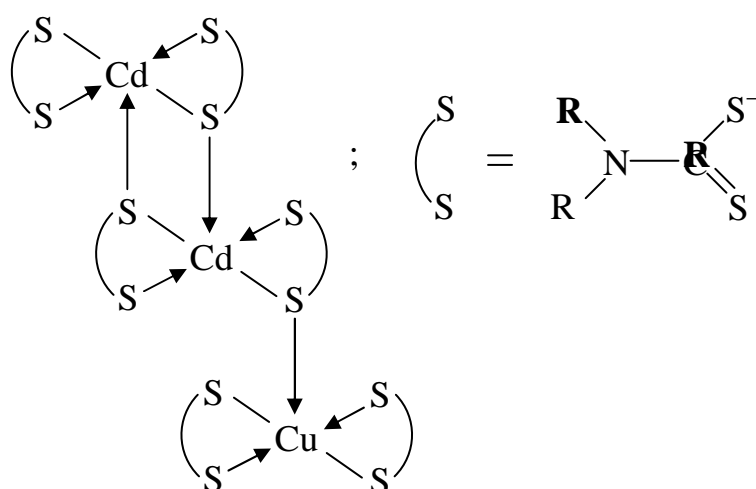
Sorption was carried out under static conditions. A copper(II)-containing solution was added to each freshly precipitated chemisorbent, using copper amounts are required for complete replacement of zinc, cadmium or thallium(I) atoms in 100 mg of sorbents I – V. The studied systems were kept with periodical stirring for specified periods of time (from $\frac{1}{4}$ to 120 hrs). The resulting precipitate was filtered off. To determine the residual concentrations of copper in solutions, atomic absorption technique was used as well as measurements of optical densities of these solutions on a KPhK-2 photoelectric colorimeter (using a calibrated plot). The initial solutions of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (chemically pure grade) were acidified with H_2SO_4 to pH 3.8 to suppress a hydrolysis. EPR samples were prepared from isotopically enriched salts: $^{63/65}CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ($^{63}Cu - 99.3(1) \text{ at.}\%$; $^{65}Cu - 99.2(1) \text{ at.}\%$).

Even in one hour, the degree of copper(II) extraction was from 50 to 80%; however, the saturation state (90–97% extraction) is reached only in 120 hrs. Cadmium complexes sorb copper(II) ions more rapidly and more completely than do zinc complexes (I and II); this can be associated with the lower stabilities of the cadmium chemisorbents III and IV. In contrast, the sorbent V achieves the saturation state in $\frac{1}{4}$ hr only.

On ESR data, in the first step, the zinc and cadmium atoms are partially replaced by copper in the initial molecular structure I–III to form heterobinuclear complexes $[CuM(S_2CNR_2)_4]$ ($M = Zn$ or Cd):



It was found out that Cu^{2+} ions are fixed at sorbent IV in different forms. The ESR study revealed three magnetically and structurally nonequivalent states of copper(II) (Fig. 1). One state (a) corresponds to the heterobinuclear structure $[CuCd\{S_2CN(CH_2)_5\}_4]$.



Despite the low intensities of the hyperfine structure components of a second state (b), data of [3] allowed us to attribute it to a small impurity of mononuclear square-planar molecules $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]$. A third state (c) is approximately intermediate between the above two states (a and b) in ESR parameters. In its mononuclear square-planar molecules $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]$, the copper atom additionally coordinates the axial S atom of the bidentate chelating ligands supplied by the binuclear molecules $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$.

This gives rise to the heteropolynuclear structures:

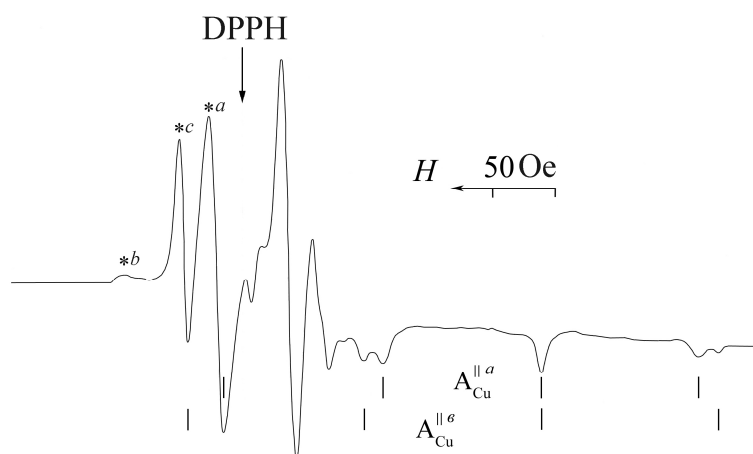


Fig. 1. ESR spectrum (X band) of cadmium *N,N*-cyclopentamethylene-dithiocarbamate exposed to a solution of $^{63}\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

The high-field peaks of 'extra feature' of three structural states of copper(II) are asterisked: (a), (b), and (c).

In the second step, copper(II) replaces up to 90 to 97% of the total number of the metal atoms, yielding binuclear and polynuclear copper(II) complexes. The possibility of the existence of heterobinuclear complexes

in the individual state was demonstrated with $[\text{CuCd}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$ as an example. Its molecular and crystal structures were determined directly on single-crystal X-ray diffraction data [4].

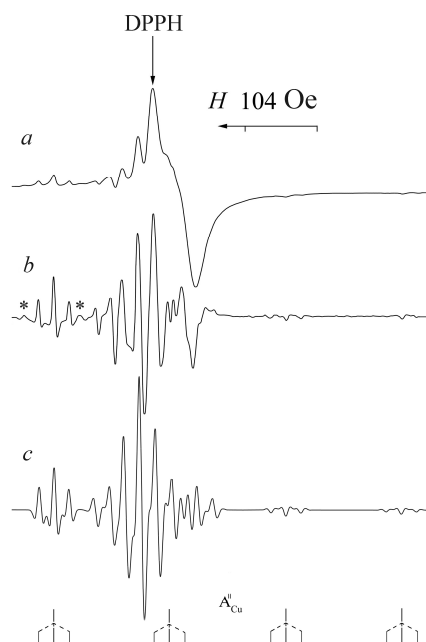
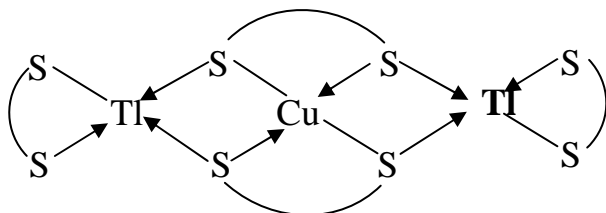


Fig. 2. Experimental (*a* - first and *b* - second derivatives) and simulated (*c*) ESR spectra of the magnetically diluted complex β - $[\text{}^{65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$. Components from the admixture of α -form are asterisked.

Using ESR spectroscopy data, a formation of both α - and β -forms of paramagnetic heterotrinnuclear compound, $[\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ were identified in the chemisorption course of Cu^{2+} ions by freshly precipitated samples of complex V (Fig. 2):

The ESR spectra of isotopically substituted samples of magnetically diluted trinuclear copper(II)–thallium(I) complex correspond to the case of axial symmetry (Fig. 2). In both parallel and perpendicular orientations of discussed spectra, each of the hyperfine structure components from ^{65}Cu nucleus ($I = 3/2$) is split into the triplet (1:2:1) of superhyperfine structure components due to an interaction of the copper(II) unpaired electron with two structurally equivalent thallium nuclei: $^{203}, ^{205}\text{Tl}$ ($I = 1/2$). The high-field peak of ‘extra feature’ is also characterised by a triplet structure. Therefore, above complex comprise one copper atom and two equivalent thallium atoms and its composition corresponds to the formula $[\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$. To discover the structure of copper(II)–thallium(I) complex, it is important to note, that thallium atoms have the high coordination numbers in dialkyldithiocarbamate complexes. Thus, thallium additionally coordinates the sulphur atoms of the dithiocarbamate groups of

the inner sphere of copper(II) and the main structural fragment of copper(II)–thallium(I) complex can be represented as follows:



In ESR parameters, the main difference between α - and β -forms is defined by values of thallium superhyperfine constants: for α -forms [5] of isotopically substituted heterotrinary complex [$^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4$], the values of these constant are twice as large (compare to β -forms [2]). However, g -values and hyperfine constant values of these forms are very close.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 08-03-00068-a) and the Presidium of the Far East Division of the Russian Academy of Sciences (grant no. 06-III-V-04-099 for basic and applied research by young scientists).

1. *Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Konzelko A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. № 12. PP. 3855-3864.*
2. *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Gerasimenko A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. № 5. PP. 339-349.*
3. *Ivanov A.V., Antzutkin O.N. // Topics in Current Chem. 2005. V. 246. PP. 271-337.*
4. *Ivanov A.V., Loseva O.V., Gerasimenko A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 6. PP. 411-419.*
5. *Solozhenkin P.M., Ivanov A.V., Mukhammad Zafar Khamkar et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1989. V. 15. № 9. PP. 1223-1232.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ (IV) И ПАЛЛАДИЯ (II) СОРБЦИЕЙ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ СМОЛАМИ PUROLITE

Борбат В.Ф., Шиндлер А.А., *Пашков Г.Л.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
РОССИЯ 644077 Г.ОМСК, ПР. МИРА, 55А*

E-MAIL: SHANSIYA@RAMBLER.RU

** ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СО РАН,
Г.КРАСНОЯРСК*

The possibility of extraction of platinum (IV) and palladium (II) from chloride and sulphate solutions on chelate resins «Purolite» S-985, S-920, S-930, S-108 has been studied. The dependencies of sorption of platinum (IV) and palladium (II) depending on concentrations of metal in balance solution, pH solution has been explored. Results of experiments have shown that chelate resins «Purolite» possible to recommend for extraction of chloroplatinum and chloropalladium ions from solutions.

Развитие сорбционных методов в гидрометаллургическом производстве платиновых металлов является перспективным направлением совершенствования существующих технологий. Наиболее широко для сорбционного извлечения платиновых металлов используются азот- и серосодержащие сорбенты, являющиеся селективными по отношению к платиновым металлам. Эти сорбенты могут использоваться для отделения платиновых металлов от цветных металлов, присутствующих в технологических растворах в больших количествах.

ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ (IV) И ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ БЫЛИ ВЫБРАНЫ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ СМОЛЫ ФИРМЫ PUROLITE (ВЕЛИКОБРИТАНИЯ). СМОЛА S-985 ЯВЛЯЕТСЯ СИЛЬНООСНОВНОЙ МАКРОПОРИСТОЙ СМОЛОЙ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ МАТРИЦЕЙ И СОДЕРЖАЩАЯ В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПОЛИАМИНЫ. СМОЛА S-920 ЯВЛЯЕТСЯ МАКРОПОРИСТОЙ ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ СМОЛОЙ С ТИОМОЧЕВИННЫМИ ГРУППАМИ. СМОЛА S-108 ЯВЛЯЕТСЯ МАКРОПОРИСТОЙ СМОЛОЙ СИНТЕЗИРОВАННОЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С КОМПЛЕКСНЫМИ АМИНАМИ В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП. СМОЛА S-930 СОЗДАНА НА ОСНОВЕ МАКРОПОРИСТОЙ ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ВВЕДЕНИЕМ В ПОЛИМЕР ИМИНОДИУКСУСНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ГРУПП.

Эксперименты по изучению сорбционных свойств смол по отношению к платине (IV) и палладию (II) проводились в статических условиях при комнатной температуре. Для этого навеску сорбента (0,05-0,1 г) помещали в 10-20 мл исследуемого раствора, где платина (IV) и палладий (II) присутствуют в виде хлоридных комплексов. После истечения определенного времени контакта смолы с раствором металлов раствор анализировался на содержание платины и палладия. Концентрация платины (IV) в растворе до и после

сорбции определялась спектрофотометрически с хлоридом олова (II), палладия (II) – с нитрозо-р-солью. Количество сорбированного металла (а, мг/г) рассчитывали по разности его содержание до и после сорбции.

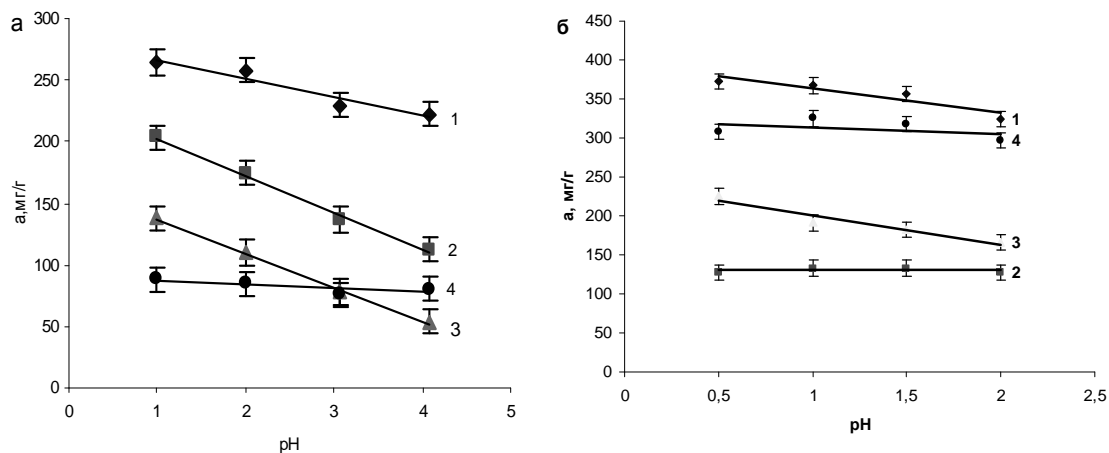


Рис. 1. Зависимость сорбции платины (IV) (а) и палладия (II) (б) на сорбентах Purolite S-985(1), S-108(2), S-930(3), S-920(4) от рН исходного раствора

Предварительно проводились опыты по исследованию влияния на величину сорбции платины (IV) и палладия (II) рН исходного раствора металла. Полученные зависимости представлены на рис. 1, из которого видно, что для всех смол максимальная обменная емкость наблюдается при рН=1. Дальнейшие эксперименты по определению сорбционных характеристик смол по отношению к хлоридным комплексам платины (IV) и палладия (II) проводились при рН=1.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции платины (IV) и палладия (II) из хлоридных растворов.

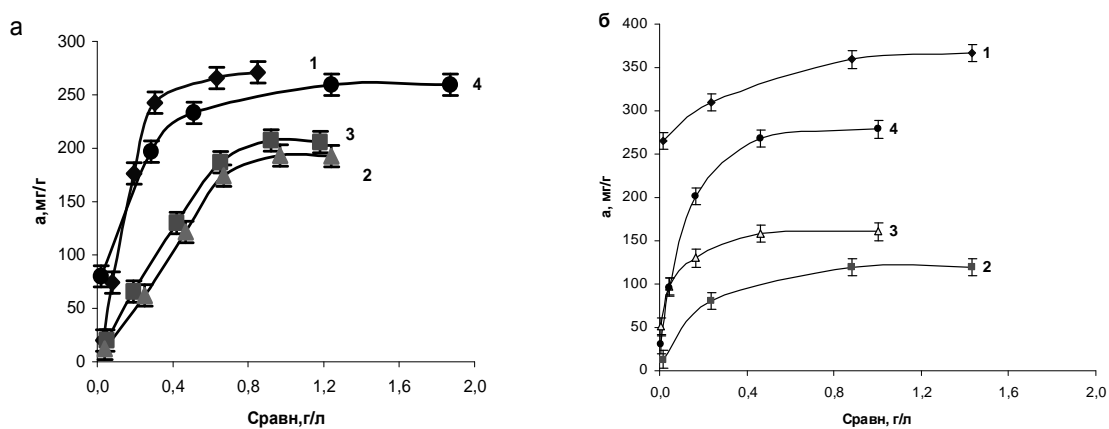


Рис. 2. Изотермы сорбции платины (IV) (а) и палладия (II) (б) на сорбентах Purolite S-985(1), S-108(2), S-930(3), S-920(4)

ПО ПОЛУЧЕННЫМ ЗАВИСИМОСТЯМ ВИДНО, ЧТО ЕМКОСТЬ В ИЗУЧАЕМЫХ УСЛОВИЯХ ДЛЯ СМОЛ PUROLITE СОСТАВЛЯЕТ: ПО ПЛАТИНЕ S-985 – 271,23 МГ/Г, S-920 – 259,35 МГ/Г, S-930 – 207,40 МГ/Г, S-108 – 197,7 МГ/Г; ПО ПАЛЛАДИЮ S-985 – 363,09 МГ/Г, S-920 – 278,40 МГ/Г, S-930 – 161,46 МГ/Г, S-108 – 119,70 МГ/Г.

Было определено время установления равновесия на смоле по отношению к металлам. Зависимости, приведенные на рис. 3.

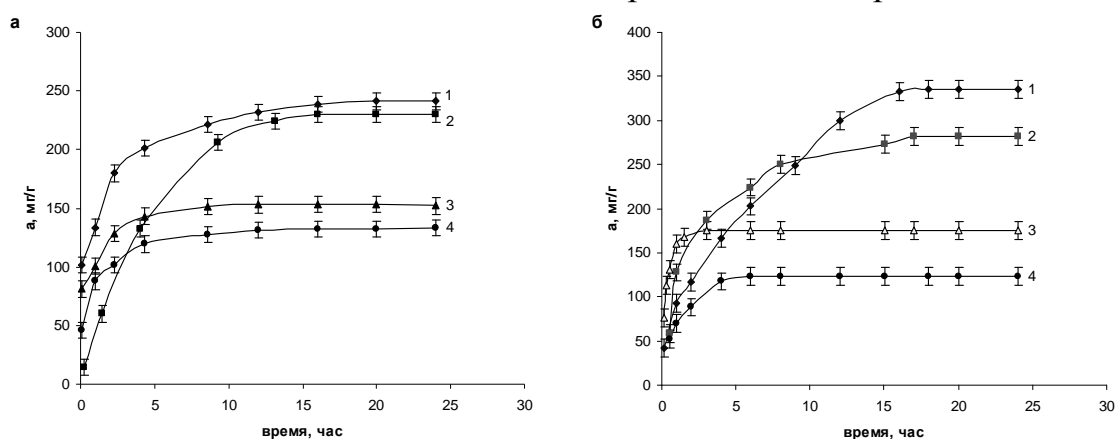


Рис. 3. Зависимость сорбции платины (IV) (а) и палладия (II) (б) на сорбентах Purolite S-985(1), S-108(2), S-930(3), S-920(4) от времени контакта

ИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ СОРБЦИИ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (IV) И ПАЛЛАДИЯ (II) ВИДНО, ЧТО СМОЛА S-985 С ПОЛИАМИННЫМИ ГРУППАМИ ОБЛАДАЕТ БОЛЕЕ ВЫГОДНЫМИ КИНЕТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ. ВРЕМЯ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ СОРБЕНТОВ СОСТАВЛЯЕТ 2 – 6 ЧАСОВ, ВРЕМЯ ПОЛУСОРБЦИИ 0,5 – 2 ЧАСА.

Поскольку технологические растворы, содержащие металлы платиновой группы, в зависимости от условий проведения технологических операций могут быть сульфатными, сульфатно-хлоридными и хлоридными, то было исследовано влияние на сорбцию металлов присутствие сульфат и хлорид ионов. Так присутствие хлорид-ионов (рис. 4) и сульфат-ионов (рис. 5) в растворе с концентрацией в интервале от 20 до 80 мг/мл снижает сорбцию платины (IV) и палладия (II) для всех сорбентов.

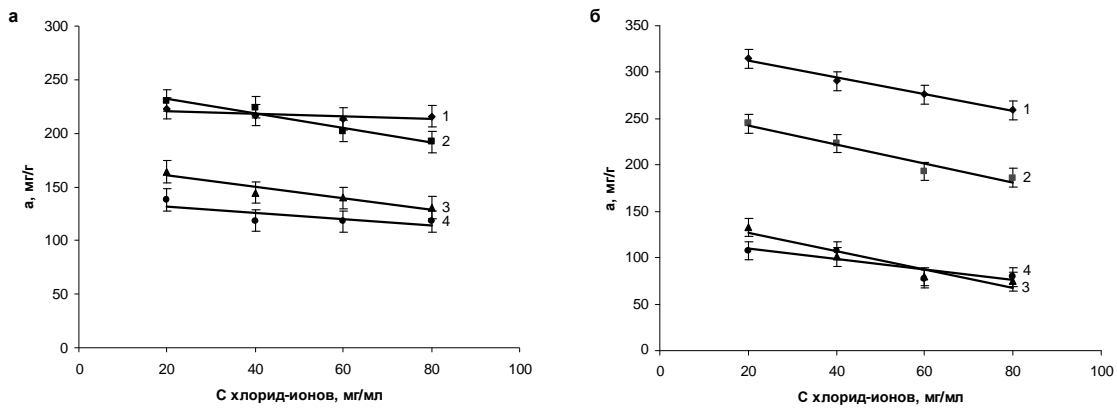


Рис. 4. Зависимость сорбции платины (IV) (а) и палладия (II) (б) на сорбентах Purolite S-985(1), S-920(2), S-930(3), S-108(4) от концентрации хлорид-ионов

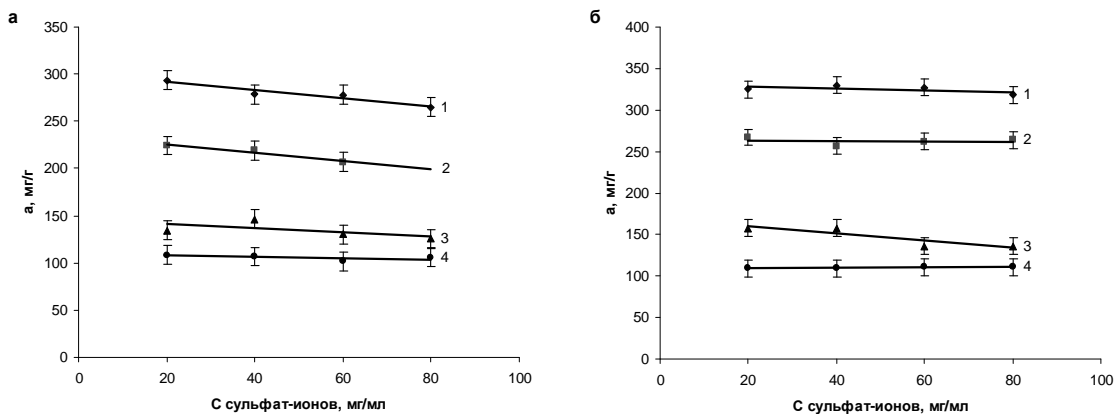


Рис. 5. Зависимость сорбции платины (IV) (а) и палладия (II) (б) на сорбентах Purolite S-985(1), S-920(2), S-930(3), S-108(4) от концентрации сульфат-ионов

По итогам проведенных исследований можно рекомендовать смолы для сорбционного извлечения хлорокомплексов платины (IV) и палладия (II). Показано, что при $pH=1$ исследуемые сорбенты характеризуются максимальной обменной емкостью, присутствие хлорид и сульфат ионов в диапазоне концентраций от 20 до 80 г/л практически не влияет на сорбцию.

ОЧИСТКА ЖРО ОТ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТЫХ МЕТАЛУГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ.

Авраменко В.А., Железнов В.В., Майоров В.Ю.

Одним из способов использования непористых кристаллических сорбентов в практике является создание композитных материалов, содержащих кристаллические селективные сорбенты, кристаллы которых связаны тем или иным способом с матрицей. Роль матрицы сводится не только к формированию удобных для практического использования частиц композитного сорбента, но и к ограничению роста кристаллов собственно сорбента [1].

Обычно микрокристаллы сорбентов иммобилизуются в гели, активированные угли, полимерные и углеродные волокна и т.п.

Для ферроцианидных сорбентов, нанесенных на поверхность пористых углеродных матриц, очень важна проблема коллоидной устойчивости получаемых сорбентов, поскольку химия поверхности углеродных носителей, и следовательно количество и заряд функциональных групп в значительной мере определяется исходным сырьем карбонизируемого материала и способом карбонизации [2].

Первоначально для синтеза были использованы активированные углеродные материалы (типа Актилен А), получаемые на основе х/б волокон. Ферроцианидные сорбенты получали ионным обменом на металл (никель или железо) с последующей обработкой и получением труднорастворимых ферроцианидов.

Сорбенты, полученные таким образом были испытаны на стадии доочистки на Московской станции очистки ЖРО (Рябчиков Б.Е.). Активность по Cs^{137} составляла $\approx 10^3$ Бк. 6 кг загрузки сорбента обеспечивал эффективную очистку при скоростях более 4 м³/час. Фильтр отработал в течении года (более 1000 м³ ЖРО), но обменную емкость не исчерпал, был снят по превышению мощности дозы γ -излучения на поверхности фильтра.

При переходе промышленности на выпуск активированных углеродных материалов на основе искусственных волокон (ПАН и волокна из ацетил целлюлозы) ионообменным способом получить ферроцианидные сорбенты с хорошими коэффициентами распределения не удалось.

Был разработан новый способ получения ферроцианидных сорбентов на углеродной матрице. На рис.1 представлена схема синтеза сорбентов.

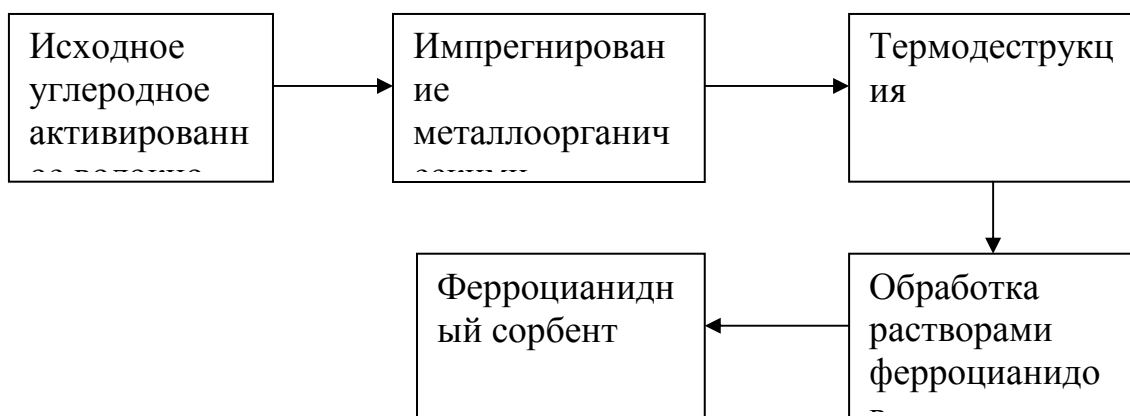


Рис.1 Схема получения ферроцианидных сорбентов

Метод основан на импрегнировании углеродных сорбентов металлоорганическими соединениями, с дальнейшей термодеструкцией последних. Полученная таким образом углеродная материал, содержащий большое количество металлооксидных и/или металлических частиц, прочно связанных с углеродной матрицей подвергался обработке растворами ферроцианидов с образованием композитных ферроцианидных сорбентов, обладающих высокой устойчивостью к пептизации.

В отличие от ионообменного синтеза, при котором количество металла, связанного с ионогенными группами углеродного волокна составляет 1-3 %, при импрегнировании углеродных волокон металлоорганическими соединениями удается вводить более 50% металла от веса волокна. Кроме этого, устойчивая фиксация ферроцианидов на поверхности углеродного материала не зависит от типа исходного волокна. Рентгенофазовый анализ показывает наличие на углеродных волокнах кроме смешанных ферроцианидов К и Ni, фазы металлического никеля. Рентгено-электронные спектры углеродных волокон после термодеструкции органической фазы и после обработки ферроцианидом позволили установить наличие прочных связей между углеродной матрицей и ферроцианидной фазой.

Сорбционные свойства синтезированных ферроцианидных сорбентов изучали по отношению к сорбции радионуклидов цезия. Для сравнения были изучены промышленные отечественные и зарубежные образцы сорбентов, селективных к радионуклидам цезия. Некоторые результаты приведены на следующих рисунках.

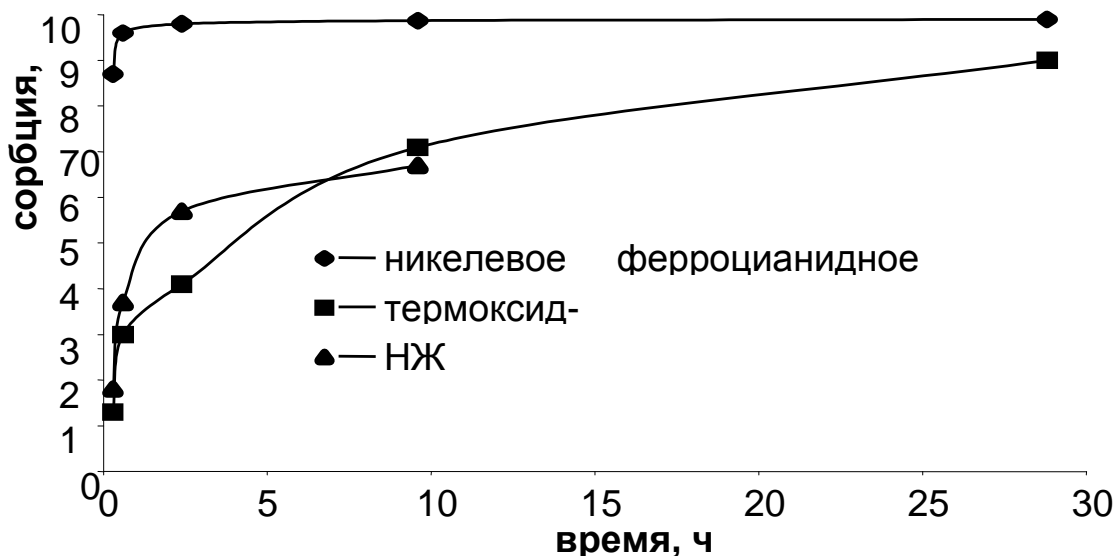


Рис.2 Кинетика сорбции Cs137 на ферроцианидных сорбентах из раствора боратов натрия, pH -12, общее солесодержание 160 г/л.

Видно, что сорбенты, полученные разработанным способом, отличаются высокой селективностью к радионуклидам цезия, а также во много раз превосходят другие сорбенты по кинетическим показателям. Такая высокая селективность связана, прежде всего, с малой пептизируемостью ферроцианидов никеля на этих сорбентах. За счет этого могут быть достигнуты высокие коэффициенты очистки жидких радиоактивных отходов. Порядок коэффициентов распределения для соленых растворов можно оценить из таблицы 1.

Таблица 1. Коэффициенты распределения Cs-137 для некоторых никельсодержащих ферроцианидных сорбентов в растворе NaVO₂ (250 г/л)

Исходное активированное углеродное волокно	K _д
АНМ (НПО «Неорганика»)	2*10 ⁵
ПАН	1.4* 10 ⁵
На основе хлопчатобумажного волокна	1.9 *10 ⁵

Разработанные сорбенты были применены для очистки ЖРО из хранилищ отработанных топливных контейнеров на объекте ФГУП «ДальРАО». Волокнистая структура сорбентов позволила использовать радиальные фильтры с большой фильтрующей поверхностью для механического отделения коллоидных частиц топливной композиции, присутствующей в ЖРО. Некоторые результаты, полученные при переработке ЖРО приведены в табл.2.

Табл.2 Первая ступень очистки ЖРО хранилища отработанных топливных контейнеров ФГУП «ДальРАО».

Номер ячейки	Ауд, Бк/л	Альфа-активность, Бк/л	Коэффициент очистки по бета-активности	Коэффициент очистки по альфа-активности
5-1-1	$12.1 \cdot 10^8$	$7.5 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^4$	$>4.7 \cdot 10^3$
5-2-5	$59.9 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^4$	$5.0 \cdot 10^4$	$>1.4 \cdot 10^3$
5-4-12	$2.2 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$>1.0 \cdot 10^2$

Вторая ступень очистки позволила снизить активность по радионуклидам цезия до величин допустимых к сливу в бытовую канализацию (менее 100 Бк/л).

Выводы:

1. Разработан метод получения ферроцианидных сорбентов на углеродной матрице с высокими сорбционными и кинетическими характеристиками.
2. Показана эффективность разработанных сорбентов при очистке среднеактивных ЖРО от радионуклидов цезия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокольницкая Т.А., Авраменко В.А., Бурков И.С., Голиков А.П., Железнов В.В., Каплун Е.В., Паламарчук М.С., Сергиенко В.И., Юхкам А.А. Ж. физ. химии, 2004. Т.78. №3. С.497-502
2. Железнов В.В., Авраменко В.А., Василевский В.А., Голиков А.П., Хохлов К.А. Вестник Уральского технического университета, 2005. №15(67). С.88-93.

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭДТА И КОМПЛЕКСОВ NI, FE И CO С ЭДТА НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Железнов В.В., Ковшун А.А., Авраменко В.А., Войт А.В., Костин В.И., Устинов А.Ю., Задорожный П.А., Суховерхов В.С.

Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток

avramenko@ich.dvo.ru

The catalytic thermodestruction of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and its complexes with Ni, Fe and Co in nitric acid solutions on carbon materials (activated nonwoven material ANM, sibunit, BAU-A and busofit) was investigated. It was found that rate of EDTA thermodestruction increases while specific surface area increases and it is on about order higher on carbon fibers then on activated carbon. The correlation of catalytic thermodestruction rate with complexes stability was shown. On the data of IR-spectroscopy it was shown that mechanism of catalytic thermodestruction lie in decarboxilation.

В проблеме переработки жидких радиоактивных отходов отдельной задачей является удаление из них ряда органических и неорганических соединений - комплексонов, щавелевой кислоты, гидразина, азотистоводородной и азотной кислот.

Основным приемом разрушения комплексонов является окислительная деструкция органических составляющих с помощью тех или иных методов. Это может быть фотокаталитическое окисление, электрохимическое окисление, окисление электрической дугой в растворе, окисление озоном или другими окислителями.

Одним из путей удаления комплексов из растворов является использование гетерогенного катализа для ускорения окислительной деструкции вредных примесей – в том числе и компонентов жидких радиоактивных отходов.

Каталитическая термодеструкция комплексонов в радиохимических производствах предпочтительнее использования сильных окислителей, так как не требует дополнительных реагентов, увеличивающих объём жидких радиоактивных отходов и не требует проведения дополнительных операций по удалению осадков из растворов. Одним из способов каталитической термодеструкции является разложение комплексонов в азотнокислых растворах в присутствии гетерогенных катализаторов [1].

Существуют данные по использованию в качестве катализаторов для разложения комплексонов металлов платиновой группы и БАУ. Платиноиды являются довольно дорогостоящими металлами, причем избежать потерь металлов практически невозможно, а при использовании БАУ отмечена деструкция катализатора [2]. Поэтому поиск и исследование новых эффективных катализаторов разрушения комплексонов при подготовке ЖРО к утилизации остается важной научной и практической задачей.

В настоящей работе были проведены исследования каталитической термодеструкции ЭДТА на различных углеродных

материалах. В качестве катализаторов термодеструкции были исследованы волокнистые активированные углеродные материалы АНМ (производство НПО «Неорганика»), Бусофит ТМ-4 (производство Светлогорского комбината «Химволокно», гранулированный углеродный материал Сибунит-3. Для сравнения исследовалась термодеструкция ЭДТА на БАУ-А.

В таблице проведено сравнение каталитической активности различных углеродных материалов в зависимости от удельной поверхности вещества. Содержание ЭДТА определяли титрованием азотнокислым лантаном с уротропиновым буфером. Индикатором служил ксиленоловый оранжевый. Из сравнения видно, что на скорость термодеструкции ЭДТА на углеродных материалах влияет не просто удельная поверхность, а поверхность доступная для адсорбции. Как известно, БАУ-А является микропористым сорбентом, поэтому, несмотря на значительную общую удельную поверхность, поверхность доступная для адсорбции больших молекул типа ЭДТА у него меньше, чем у сибунита.

Таблица

Сравнение каталитической активности исследованных катализаторов при $t=60^{\circ}\text{C}$, концентрация HNO_3 2.2 моль/л

Катализатор	Т:Ж	S^* , $\text{м}^2/\text{г}$	$\square_{1/2}$, мин
БАУ-А	1:100	770	43.50
Сибунит	1:100	280	21.00
АНМ	1:100	1200	6.47
БусофитТМ-4	1:500	2200	10.44

* Определено по адсорбции азота

С использованием рентгеноэлектронной спектроскопии исследовалось влияние поверхностных групп на скорость термодеструкции ЭДТА на углеродных материалах.

Наличие при термодеструкции ЭДТА на сибуните индукционного периода, когда термодеструкция не наблюдается, свидетельствует о сильном влиянии поверхностных групп. Величина индукционного периода зависит от концентрации азотной кислоты и температуры.

Методом ионообменной ВЭЖХ исследовали термодеструкцию комплексов ЭДТА с никелем(II), железом(III) и кобальтом(III). На хроматограммах хорошо видно, что в процессе окисления

уменьшается содержание исследуемых комплексов. Также на хроматограммах появляются дополнительные пики продуктов окисления ЭДТА, которые увеличиваются пропорционально уменьшению концентрации комплексов ЭДТА. На основании данных ионообменной ВЭЖХ были построены кинетические кривые каталитической термодеструкции комплексов (рис.1). Скорость термодеструкции металлокомплексов коррелирует с константами устойчивости комплексов. Для комплекса с кобальтом термодеструкция не фиксируется.

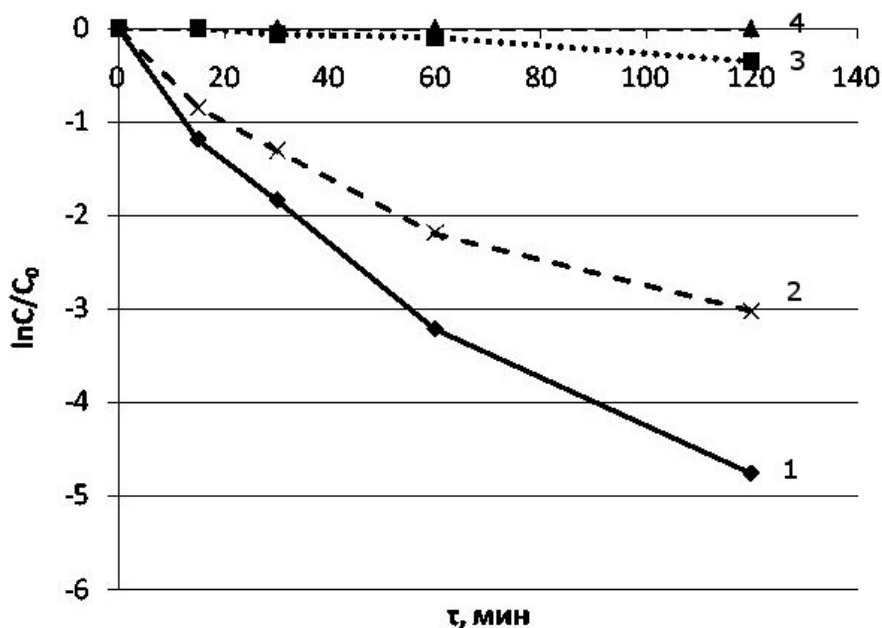


Рис. 1. Кинетические кривые каталитической термодеструкции комплексов ЭДТА–Na (1), ЭДТА–Ni (2), ЭДТА–Fe (3), ЭДТА–Co (4) на АНМ ($C(\text{HNO}_3)=2.2$ моль/л, $t=60^\circ\text{C}$)

ИК-спектрометрические исследования показали, что основные изменения при термодеструкции ЭДТА и ее металлокомплексов с Ni и Fe происходят в области поглощения карбоксильных групп.

На рис.2 представлены фрагменты ИК-спектров комплекса Ni(II) с ЭДТА. Согласно отнесению полос, приведённого в работах [3,4], колебания в области 1590 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям координированной COO^- группы, полоса при 1730 см^{-1} относится к колебаниям «свободной» COOH -группы, колебания при 1396 и 1328 см^{-1} были отнесены к деформационным колебаниям HN в группе $-\text{NH}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$. Добавление азотной кислоты приводит к появлению новой интенсивной полосы при колебании 1400 см^{-1} ,

характерной для иона NO_3^- и уменьшению интенсивности полосы при 1590 см^{-1} , а также появлению полосы колебаний при 1660 см^{-1} , которая может быть связана с координированной COOH группой.

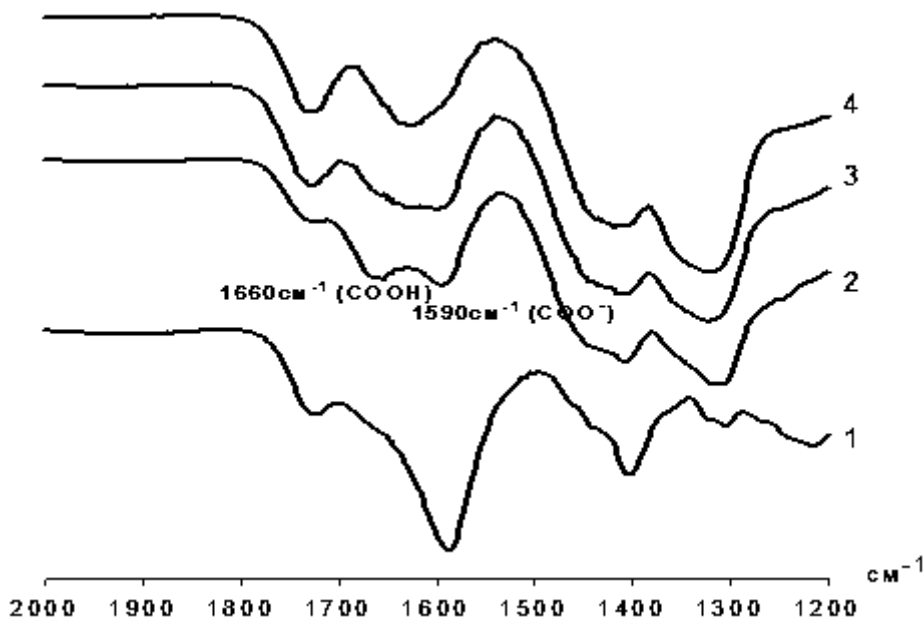


Рис. 2. ИК-спектры образцов, полученных при термодеструкции Ni-ЭДТА в области колебаний карбоксильных групп, 1 – исходный раствор, 2 – раствор с добавлением HNO_3 , 3 и 4 – пробы, отобранные, соответственно, через 15 и 60 мин. процесса термодеструкции.

При термодеструкции пик, отвечающий за колебания координированной COOH группы, уменьшается и, в конце концов, исчезает.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что скорость термодеструкции ЭДТА с увеличением удельной поверхности катализатора растёт и на углеродных волокнах почти на порядок превышает скорость термодеструкции на активированном угле.

2. Исследована термодеструкция комплексов ЭДТА с никелем, железом и кобальтом. Показана корреляция скорости термодеструкции с устойчивостью комплексов.

3. Показана возможность использования методов инфракрасной спектроскопии и ВЭЖХ для изучения механизма термодеструкции ЭДТА. На основании данных ИК-спектроскопии показано, что каталитическая термодеструкция ЭДТА проходит через механизм декарбоксилирования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-03-96201.

Литература:

1. Ананьев А.В., Тананаев И.Г., Шилов В.П. Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции в химии и технологии ядерного топливного цикла// Успехи химии, 2005. №74 (11). с. 1132-1155.
2. Шилов В.П., Дзюбенко В.И., Астафурова Л.Н., Крот Н.Н. Гетерогенно-каталитическое разложение комплексонов// Журнал прикладной химии, 1990. №2. с. 348-353.
3. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты / Н.М. Дятлова, В.Я. Тёмкина, К.И. Попов М.: Химия, 1988. 544 с.
4. Накомото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений : перевод с английского А.И. Григорьева и Э.Г. Тетерина / под. ред. Ю.А. Пентина. – М. : Мир, 1966. – 412 с.

**РАЗРАБОТКА И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ
СОРБЦИОННО-РЕАГЕНТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ, РЕМОНТЕ И УТИЛИЗАЦИИ
АТОМНЫХ ПОДВОДНЫХ ЛОДОК**

Лысенко Николай Иванович¹, Сергиенко Валентин Иванович²,
Авраменко Валентин Александрович², Железнов Вениамин
Викторович², Сокольницкая Татьяна Аркадьевна²

¹ ФГУП «Дальневосточное федеральное предприятие по обращению с радиоактивными отходами» («ДальРАО») 690013, Владивосток, ул.1-я Флотская, д.39а; dalrao@mail.primorye.ru

² Институт химии ДВО РАН, 690022, пр. 100-лет Владивостоку, 159; avramenko@ich.dvo.ru

Эксплуатация, ремонт и утилизация атомных подводных лодок (АПЛ) непосредственно связаны с проблемой переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Однако к началу 90-х годов XX века надежных технологий для переработки низко- и среднеактивных ЖРО транспортных реакторов практически не существовало. Низкоактивные ЖРО сбрасывались в удаленные морские районы, а среднеактивные ЖРО накапливались в емкостях судов атомного технического обеспечения (АТО). Именно поэтому разработка и

создание мобильных систем переработки ЖРО, образующихся при эксплуатации, ремонте и утилизации АПЛ, в это время были очень актуальны.

Наиболее приемлемой для этих целей была технология селективной сорбции радионуклидов, попытки применения которой имели место во всем мире для различных типов ЖРО. Одной из особенностей ЖРО, получающихся при эксплуатации реакторов АПЛ, является высокая активность радионуклидов стронция-90 (по сравнению, например, с ЖРО АЭС), что связано с высокой степенью обогащения урана в тепловыделяющих сборках (ТВС) АПЛ. Именно высокая активность стронция-90, высокая соленость «морских» ЖРО и присутствие макроколичеств неактивного изотопа стронция, содержащегося в морской воде, ограничивали применение методов селективной сорбции для переработки ЖРО АПЛ.

В Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук в период с 1994 по 2003 год на основе проведенных фундаментальных исследований был разработан ряд новых селективных сорбентов и сорбционно-реагентных материалов (СРМ) для решения проблемы переработки ЖРО АПЛ. Разработанные СРМ представляют собой новый тип материалов, в которых наноразмерные кристаллические сорбенты образуются непосредственно в процессе сорбции в результате химической реакции пористой матрицы и очищаемого раствора. Селективность таких материалов на порядки выше селективности обычных кристаллических сорбентов и позволяет решать круг задач, не доступных обычным сорбционным и ионообменным технологиям.

Проведены подробные теоретические и экспериментальные исследования свойств СРМ и возможностей использования их в процессах селективной очистки ЖРО различных типов. На основе созданных новых материалов была разработана технология сорбционно-реагентной очистки ЖРО, образующихся при эксплуатации, ремонте и утилизации АПЛ. В процессе пилотных и опытных испытаний данной технологии решены практические задачи по переработке ЖРО на различных объектах Тихоокеанского флота (ТОФ) и впоследствии Федерального государственного унитарного предприятия «Дальневосточное федеральное предприятие по обращению с радиоактивными отходами» (ФГУП «ДальРАО»). Так были решены следующие практические задачи: очистка ЖРО береговых емкостей (бухта Постовая, бухта Павловского); очистка ЖРО аварийных емкостей танкера наливного технического (ТНТ) «Пинега», ТНТ-27, ТНТ-4, переработка ЖРО емкостей и контуров

утилизируемых АПЛ (заводские номера 172, 178, 180, 181, 183, 260), емкостей объекта № 927 ФГУП «ДальРАО» и др.

В настоящее время данная технология используется на объектах ФГУП «ДальРАО» в качестве основной. В частности, только на этом предприятии по указанной технологии за период 2001–2007 годы переработано 4919 м³ ЖРО сложного состава. На 2008 год запланировано переработать 445 м³ ЖРО.

Технология применима для решения новых задач, возникающих в ходе работы с радиоактивными отходами. Так, в 2007 году данная технология была использована для переработки ЖРО при осушении ячеек хранилища отработанных тепловыделяющих сборок (ОТВС). Создан цех по производству селективных сорбентов и СРМ, обеспечивающий потребности ФГУП «ДальРАО» и ФГУП «Дальневосточный завод "Звезда"».

ОЧИСТКА ВОДНЫХ СТОКОВ С ПОМОЩЬЮ КОАГУЛЯНТОВ И ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Николаев А.И.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС) им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, maslova@chemy.kolasc.net.ru

Деятельность предприятий сопряжена с использованием большого количества воды, которая загрязняется взвесями, нефтепродуктами и примесями различных элементов. Этот факт не позволяет использовать стоки в обороте из-за несоответствия требованиям по составу. «Сбросить» стоки без предварительной очистки в водоёмы также нельзя. Существует большое количество технологических схем по очистке сточных вод. Все они предполагают использование специальных твёрдых очищающих средств (сорбенты и коагулянты), которые после работы в течение определённого времени направляются в отвал. С этой точки зрения интерес представляют безотходные схемы очистки, одна из которых и предлагается авторами. Среди широкого ассортимента сорбентов особое внимание привлекают сорбенты природного происхождения, обладающие достаточно высокой сорбционной ёмкостью по отношению сразу к нескольким элементам (компонентам), устойчивостью к рабочим водным средам и более низкой стоимостью по сравнению с синтетическими материалами.

К таким сорбентам относятся природные магнийсиликаты, сосредоточенные в минеральных фракциях, выделяемых при обогащении оливинитовых руд Хабозёрского месторождения (Мурманская обл). Безрудные оливиниты этого месторождения разведаны, изучены и обладают благоприятными горнотехническими и гидрогеологическими условиями для их добычи и переработки. Полученные из руды концентраты оливинитовый и сунгулитовый используются в настоящее время в качестве сырья для производства огнеупоров и керамических изделий. Их состав приведён ниже:

	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃			
Оливинитовый концентрат	36-38	39-40	0.6-0.8
10-12			
Сунгулитовый канцентрат	42-45	45-47	0.8-0.9
3-5			

Сорбционная активность природных сорбентов (по степени извлечения компонентов из очищаемых растворов, %) приведена в таблице 1. Исходная концентрация катиона в растворе 10⁻²г/л.

Таблица 1. Степень извлечения вещества из раствора

Катион	Сунгулит	Оливинит
Fe (III)	99,5	99,2
Fe (II)	93,2	81,4
Cu	89,6	64,9
Ni	62,7	46,4
Co	58,3	34,2
Zn	78,0	60,0
Al	68,0	46,5
Sr	67,8	-
Cs	11,8	-

Таблица 2. Очистка стоков оксисульфатом алюминия, мг/л

масло	Взвеси	NO ₃	Cl	PO ₄	Fe	PH
0.53/ 0.27	87.6/ 14.2	1.41/ 1.00	17.2/ 14.6	2.93/ 0.89	3.50/ 0.99	7.2/ 7.1

В качестве коагулянта предлагается использовать оксисульфат алюминия, который получают из гидатированного оксида алюминия при его разложении серной кислотой. Добавка коагулянта в

загрязнённую воду эффективно освобождает её от взвесей, нефтепродуктов, также от примесей некоторых анионов и катионов (таблица 2). Содержание компонентов в воде до очистки (числитель) и после очистки (знаменатель).

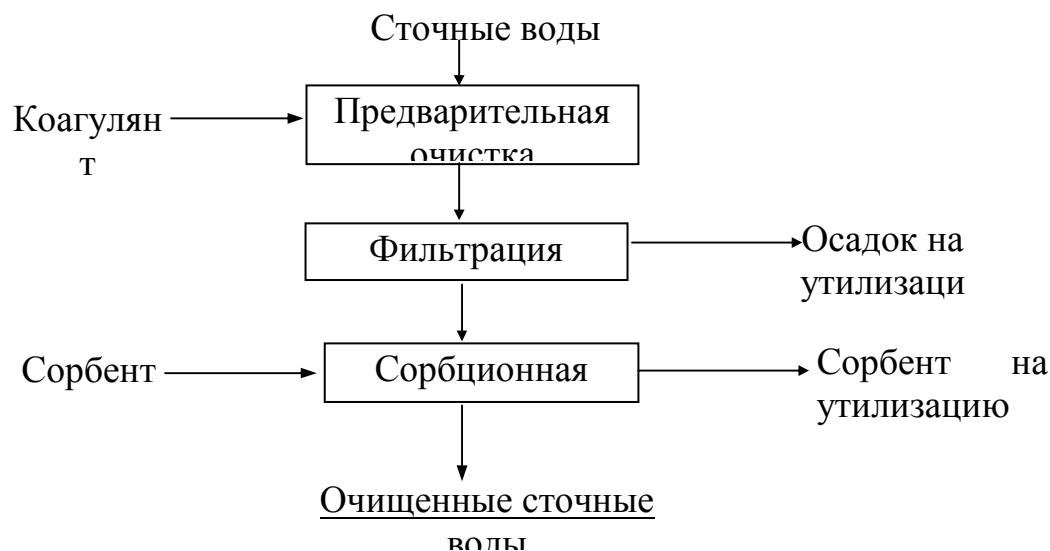


Рис. Принципиальная технологическая схема процесса очистки промышленных сточных вод

Предварительная очистка включает очистку от взвесей, нефтепродуктов, ряда минеральных примесей и т.д. В данной операции предполагается использование в качестве коагулянта оксисульфат алюминия, Применение коагулянта позволит сократить затраты на очистку при одновременном повышении ее степени и интенсификации процесса; расход коагулянта (раствора) –5-15мг на 1л очищаемой воды в зависимости от степени загрязнения её. Сорбционная очистка водных стоков включает очистку от примесей цветных и тяжелых металлов до заданных показателей ПДК (техническая или питьевая вода). Осадок, полученный от предварительной очистки, представляет собой гидроксид алюминия, прокаливается (500-700⁰С) и измельчается с получением продукта, который может быть использован в качестве наполнителей строительных и лакокрасочных материалов. Отработанный сорбент также утилизируется путём термической обработки. Получено заключение о возможности использования полученного продукта вместо мела в рецептурах резиновых смесей 134 и 60-369.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СМЕШАННЫХ АЗОТНО-СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Г.С.Саттаров, Р.Х.Шарипов
*Ташкентский химико-технологический институт, 100011,
г.Ташкент, ул.А.Навои, 32
(тел.267-15-99 E-mail: sharkhas@yandex.ru)*

Основными сырьевыми источниками рения являются медные и медно-молибденовые концентраты, а также продуктивные урансодержащие растворы, из которых рений извлекается попутно [1-7]. Извлечение рения и отделение его от молибдена осуществляется в основном методами ионного обмена и экстракции. Каждый из этих методов обладают рядом преимуществ и недостатков.

В последнее время в области сорбционно-экстракционной технологии находят широкое применение твердые экстрагенты (ТВЭКС), полученных на основе гранулированных сополимеров стирола и дивинилбензола, поры которых заполнены жидкими экстрагентами различных классов: нейтральными и кислыми фосфорорганическими соединениями, аминами и их смесями.

По сравнению с ионообменными смолами ТВЭКС характеризуется более высокими (на 1-2 порядка) скоростями установления равновесного распределения извлекаемых из водного раствора веществ, по сравнению с жидкой экстракцией - более высокими коэффициентами распределения [3], отсутствием эмульгирования и уноса органической фазы. Кроме того, подобно ионообменным смолам ТВЭКС можно использовать для извлечения соединений металлов из пульпы.

В связи с этим, нами предлагается для извлечения рения сорбционно-экстракционный метод. В качестве сорбента использовать ТВЭКС на основе пороласа и триалкиламина и Ди-2-ЭГФК [8,9].

В качестве объекта исследования было использованы сбросные азотно-сернокислые растворы молибденового производства УзКТЖМ. Процесс извлечения молибдена включает в себя следующие операции: - переработки руды и получение молибденовых концентратов; - азотнокислые вскрытие молибдена; - сорбция молибдена с использованием высокоосновных смол; - десорбция рения; - получение парамолибдата аммония; - получение оксида молибдена ; - получение металлического молибдена. Содержание основных элементов в сбросных азотно-сернокислых растворах молибденового приведены ниже (г/л) :

Re - 0,05; Mo - 0,02; Fe - 4-5; Cu - 2-4; Zn - 0,055; W - $6 \cdot 10^{-3}$.
NO₃ - 25,2 ; SO₄ - 14,7;

Содержание элементов определяли методом нейтронно-активационного и атомно-абсорбционного анализа.

Лабораторные исследования по извлечению рения из этих безвозвратно-сбросных растворов проводены с помощью твердого экстрагента (ТВЭКС) на основе неионогенной матрицы и триалкиламина (ТАА) и Ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.

Сорбцию и десорбцию изучали в статическом, и в динамическом режимах. В первом случае навеску ТВЭКСа контактируют при перемешивании с определенным объемом раствора в течение 1 часа, достаточного для установления химического равновесия. В динамическом режиме раствор пропускают через неподвижный слой ТВЭКСа, находящийся в колонке (диаметр колонок 0,6-1,2см). Концентрационный профиль элементов определяют измерением их радиоактивности в отобранных фракциях элюатов.

Изучены сорбция и десорбция рения, молибдена, железа, меди и цинка ТВЭКСом (ТАА), влияние нитрат- ионов на сорбцию рения, зависимость сорбции рения от его концентрации в растворе, скорости пропускания раствора, геометрических параметров колонки, способа обработки сорбента и т.д. Определены емкость ТВЭКСа (ТАА) по рению в статических и динамических условиях, полноту осаждения рения из упаренных аммиачных растворов в виде перрената калия.

Для увеличения концентрации рения в растворе проводят дополнительное концентрирование рения из подкисленных аммиачных растворов.

Определено, что рений достаточно легко извлекают из раствора с помощью ТВЭКСа, коэффициент распределения рения в статических условиях ~200, степень извлечения ~98%. Кривые насыщения показали, что статическая обменная емкость ТВЭКСа (ТАА) по рению составила ~30г/кг, динамическая обменная емкость (ДОЕ) - 20-40 г/кг. Десорбцию рения проводили 10%-ным раствором аммиака в соотношении О:В = 1:5. При этом соотношении О : В степень десорбции рения составила 80% и концентрация рения в десорбате достигла 3-5 г/кг.

Во втором цикле сорбции емкость падает на 10-15%, что объясняется влиянием нитрат-ионов, содержащихся в исходном растворе. Этот недостаток устраняется путем обработки ТВЭКСа 1М Н₂SO₄ при соотношении ТВЭКС : кислота = 1:10 после определенного цикла сорбции-десорбции. Определены величины максимальной

скорости пропускания растворов в зависимости от размеров колонки - 50-60 мл/час. Емкость сорбента зависит от содержания нитрат иона в растворе. С увеличением нитрат иона в растворе емкость сорбента падает. (см. рис. 1)

Изучено влияние сопутствующих элементов на извлечение рения ТВЭКСом. Было найдено, что цинк и медь почти не извлекаются ТВЭКСом (< 1%).

Показано, что Мо и Fe являются основными мешающими элементами при извлечении рения в процессе десорбции, емкость ТВЭКСа по молибдену и железу составляет 5-10 г/кг.

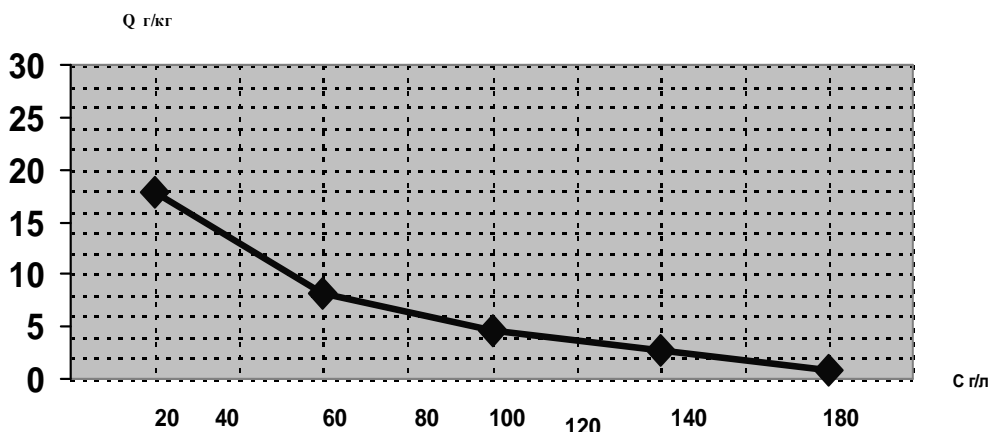


Рис.2.1. Зависимость емкости ТВЭКСа от содержания NO_3 ионов.

Найдено, что при сорбции ТВЭКСа (ТАА) из растворов приведенного выше состава вместе с рением в органическую фазу переходят < 10% Fe; ~ 20% Мо. Основное количество Fe и Мо переходит в фильтрат. Основными мешающими элементами при извлечении рения являются Мо и Fe, извлекающиеся ТВЭКСом в виде ферромолибдатного и молибдатного анионов (емкость ТВЭКСа по молибдену при насыщении его по рению составляла ~ < 10 г/кг).

Сконструирована опытно промышленная установка [9]. Установка позволяет извлечению рения из сбросных растворов молибденового производства УзКТЖМ в динамических условиях с производительностью 100 кг. рения год. Увеличение параметров установки можно достичь производительности 400 кг перрената аммонит марки AP-0 в год.

В сорбционную колонну загружают 200 кг пороласа, насыщенного 200 литрами ТАА. Для улучшения параметров сорбции проводили предварительную фильтрацию исходных растворов от твердых частиц и перемешивание сорбента в колонке путем пульсации.

Азотно-серноокислый раствор пропускает через 2 колонки установленные последовательным образом. Колонка заполнена ТВЭКСом приготовленные на основе пороласа и ТАА при его концентрации в пороласе 0,6-0,7 г/см³. Насыщение пороласа ТАА позволяет удержать в неионогенном матрице активные алкиламины. Оптимальная концентрация ТАА в пороласе составляет 0,6-0,7 г/см³. Увеличение концентрации более чем 0,7 г/см³ не позволяет увеличить ПОЕ по рению, но увеличивается расход дорогостоящего экстрагента. Насыщение ТВЭКСа по рению определяют расчетным путем на основании объемов пропущенного раствора через колонку и содержание рения, определяемые методами нейтронно-активационного анализа или фотокалориметрии [7]

Сорбцию остановят после достижения 1-й колонки ПОЕ и колонку промывают водой при соотношении $V_{тв}:V_{ж} = 1:2$. Десорбцию рения и молибдена проводят 10-12% раствором аммиака при соотношении $V_{тв}:V_{ж} = 1:3$, при скорости раствора 50-60 л/час. Из десорбата удаляют аммиак до $pH = 7-8$, путем нагревание раствора до 60-70° С

Литература:

1. Бибикова В.И., Барышникова С.М., Марунова К.В., Семенова З.А. //Сб.Металлургия рения. М.,Наука. 1970. с.49-53
2. Караваева С.Д., Рубинштейн Н.М., Букетов Е.А. //Сб. Metallургия рения. М., Наука. 1970. с.72-76
3. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А //Металлургия редких металлов. М.: "Металлургия", 1973. -60бстр.
4. Зеликман А.Н., Нерезов В.М //Цв.мет. N 1. 1968. с.65-68.
5. Травкин В.П., Ласкорин Б.Н., Гурдзибеев Т.Д., Якшин В.В., Саттаров Г и др. Способ разделения рения и молибдена. Авт. Свид. СССР, N 1476929, 1989.
6. Скерджев Ю.М., Саттаров Г., Кист А.А. и др. // Перспективы атомн.промышленности. Сер. технолог., 1988, N 6, с.18-21,
7. Саттаров Г., Скерджев Ю.М., Кадиров Ф., Кист А.А. и др. // Опыт применения меченных нуклидов при разработке схем попутного извлечения металлов // Препринт ИЯФ АН РУз., 1991, P-3-530.
8. Саттаров Г., Кадиров Ф., Гапурова О.У., Шарипов Х.Т., Кист А.А., Лукомская Г.А., Шарипов Р.Х. Извлечение рения из серноокислых и азотноокислых растворов молибденового производств.// В сб. Химическая технология Узбекистана. Ташкент, 2000г. с.74-84
9. Саттаров Г., Зотов Г.Д., Гапурова О.У., Кадиров Ф., и др. Способ получения перрената аммония. Заяв. IDP N:2000 0254. Приоретет от 07.04. 2000 г. Положительное решение от 30.06.2000 г.

CATION-EXCHANGE PROPERTIES OF SORBENTS ON THE BASIS OF TITANYL HYDROPHOSPHATE

Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Korneykov R.I.

*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare
Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of RAS,
26a, Fersman Street, Apatity, Murmansk Region, 184209, Russia
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru*

Multivalent phosphates, titanyl hydrophosphate in particular, possess ion-exchange properties and are regarded as promising inorganic sorbents for purification of complex process solutions. Their cation-exchange properties may vary over a wide range and be determined by many factors connected with both the variety of composition and structure of the sorbent proper and solution composition.

Developing and effective harnessing of sorptional materials based on above compounds require a comprehensive knowledge of the latter, allowing to determine, in every particular case, the optimal conditions and purification regimes.

The aim of the work was to study the dependence of cation-exchange properties on composition and synthesis regime of hydrated amorphous sorbents based on titanyl hydrophosphate.

Since there was little information on the chemical structure of the sorbent, such as whether the hydroxide group was coordinated with a titanium or phosphorus atom, in this work it is shown that active sorption centres are formed by hydrophosphate groups.

The work has supported the hypothesis of the ability of hydrated titanyl phosphate to participate in the process of cation displacement, which is due to the formation of a helate bond between bidentate hydrophosphate ligand and a titanium(IV) ion. As the result of strong polarization of hydrophosphate ion in the field of the central atom, the mobility of the acidoligand proton increases essentially, which provides the titanium(IV) hydrophosphate compounds with cation-exchange properties.

It is shown that sorbent dehydration disturbs the process of cation displacement caused both by decreasing pore size and isolation of individual sorption centres. As the result metal cations diffusion inside the sorbent there appear steric character

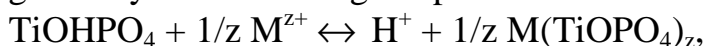
The degree of diminishing of the static exchange capacitance value of the cations sorbed is antibathic to the values of their effective ion potential determined by the ratio of the charge to the radius of hydrated cation.

To provide the sorbent with static exchange capacity, corresponding to the theoretical value equal to the content of ion-genic groups, the molar ratio of crystal water and titanyl hydrophosphate should be not lower than 3.

In the temperature interval of 20-60°C were determined the values of constants of proton heterogenic displacement by cations of different metals:

$$K_{\text{exch.}} = (a_{\text{H}^+} / N_{\text{H}}) \cdot (N_{\text{M}} / a_{\text{M}^{z+}})^{1/z},$$

generally characterizing the process



where a_{H^+} and $a_{\text{M}^{z+}}$ – are activities of ions H^+ and M^{z+} in solution, N_{H} and N_{M} are the mole fractions of titanyl hydrophosphate, displaced and undisplaced by metal cations, and z is the charge of metal cation M^{z+} .

It was found that at the crystal water to titanyl hydrophosphate molar ratio of not less than 3, increasing of the hydration rate of ion-exchangers synthesized and diminishing P:Ti(IV) ratio in them leads to decreasing selective sorption of the cations differing by the value of the effective ion potential. At the same time, decreasing static exchange capacity of the sorbents during their dehydration entails an increase in the cation displacement constant.

Growth in temperatures results in increasing of the values of cation displacement constant. This enhances the selectivity of less hydrated metal cations extraction from the aqueous phase.

It was found that processes of olation and oxolation can be carried out in aqueous media both of fine- and coarse-grain sorbents (the latter caused by interaction of forming complex forms with differing/distinct acidic-basic properties). The result is increasing polarization of ion-genic hydrophosphate groups due to forming bridge ligands between titanium atoms, which enhances the proton mobility and, as a consequence, increases the cation displacement constant.

It is shown that the affinity of cations of s^1 - and s^2 -metals to sorbent is determined by the value of ion potential of the cation sorbed – only. For low- and more-charge transition elements, the important factor apart from ionic potential is the electron structure. In this case, the preferable sorption is both delocalization of uncoupled d-electrons and decreasing spin number within the d-level with liberation of d-orbitals for the formation of extra bonds strengthening the forming associate.

The work was partly funded by RFFR (grant 06-08-00144-a).

SORPTION OF NON-FERROUS METALS ON TITANYL HYDROPHOSPHATE

Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Korneykov R.I.
*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare
Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of RAS,
26a, Fersman Street, Apatity, Murmansk Region, 184209, Russia*
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

Transition metal phosphates, titanyl hydrophosphate in particular, are inorganic cation-exchangers and as such can be regarded as highly promising for cleaning of complex process solutions from non-ferrous metal cations. Since the d-element cations are characterized by proclivity to complexation and hydrolysis, when developing sorption processes one should take into account the peculiarities of these metals and create conditions most favourable for the extraction of metal cations from the liquid phase. For cations of the above elements, such conditions primarily include maintaining the solution acidity preventing hydrolysis. In this connection, effective sorption should be based on a sorbent with enhanced values of the constant of hydrogen ion heterogeneous displacement by metal cations.

The work has studied the effect of modifying the hydrated titanyl hydrophosphate by zirconium on the sorptional properties relative to the cations of iron, cobalt, nickel and copper.

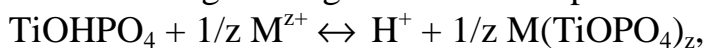
The synthesis of modified sorbents is based on the process of olation and oxolation occurring in interacting oxo-hydroxo complexes of the metals with substantially differing acidic-basic properties with the formation of a sorption matrix in the form of hydrophosphate heteropolymers of titanium(IV) and zirconium(IV). It is shown that in phosphate titano-zirconium sorbents synthesized the central complexing ion is zirconium(IV) which coordinates sorption-active fragments containing titanyl hydrophosphate. In all the samples synthesized the content of hydrophosphate ions and titanium(IV) corresponds to titanyl hydrophosphate, i.e. $\text{HPO}_4^- : \text{Ti(IV)} = 1$. Sorbents can be obtained as powders or granules, which makes them applicable both in reactor and circulating column regimes.

The effect of the nature of the sorbed metal cations (charge, radius, and electronic structure) on the process of cation displacement has been studied.

In the temperature interval 20-60°C were determined the values of the constants of proton heterogeneous displacement in sorbent hydrophosphate groups by iron, cobalt, nickel and copper cations:

$$K_{\text{exch.}} = (a_{\text{H}^+} / N_{\text{H}}) \cdot (N_{\text{M}} / a_{\text{M}^{z+}})^{1/2},$$

characterizing in the general case the process



where a_{H^+} and $a_{\text{M}^{z+}}$ are activities of H^+ and M^{z+} ions in solution, N_{H} and N_{M} are the molar fraction of the sorbent ionogenic groups undisplaced and displaced by metal cations, and z is the metal M^{z+} charge, respectively.

It is established that for all the metal cations investigated the values of the constant of hydrogen ion heterogeneous displacement by metal cations in zirconium-modified sorbents are higher than in titano-phosphate sorbents, the static exchange capacitance being close to theoretical.

When the sorbent hydration degree diminishes, the static exchange capacitance (SEC) decreases while the value of exchange constant grows. In zirconium-modified sorbents, the value of SEC close to theoretical can be achieved at a relatively lower content of crystal water (< 2), whereas in phosphate-titanium sorbents maintaining the SEC value close to theoretical will require a ratio of no less than 3.

We have studied the effect of the nature of the electrolyte anion background on sorption of di-charge metal cations such as iron, cobalt, nickel, and copper.

In chloride media, the affinity to the sorption matrix diminishes in the series: copper, iron, cobalt, nickel, whereas in sulphate and solutions sorption selectivity of di-charge cations diminishes in the series copper, nickel, iron, cobalt.

These regularities can be explained by the fact that chloride ions, with free d-orbitals and fairly high electronegativity, promote the delocalization of unpaired d-electrons of the metal ion, enhancing the stability of the latter by forming cation aqua-chloride complexes in solution. The size of these associates is controlled by the value of cation crystallochemical radius of the metal being sorbed. As a result, the decisive factor during the heterogeneous cations displacement is the value of the metal cation ionic potential, the electron configuration becoming less important.

As distinct from chloride ions, acido-ligands in nitrate and sulphate solutions in solutions have no ability for delocalization of unpaired d-electrons. Apparently, the complexes formed in solutions have an inner coordination sphere penetrated by aqua-ligands and the outer sphere – by acido-ligands (nitrate- or sulphate ions). Sorption of such cations should be determined, first of all, by the possibility for regrouping of d-electrons with a diminished spin number and liberating of d-orbitals to form more bonds strengthening the associate formed. When the number of unpaired electrons increases, the energy of the process of electron re-organization and d-orbital liberation increases as well.

Our findings suggest the possibility of using zirconium-modified

titano-phosphate sorbents for the sorption of non-ferrous metal cations.

Through treating the sorbents saturated with non-ferrous metals with acids (nitric, hydrochloric or sulphuric) the cations become totally desorbed to regenerate the sorbent without altering its activity making it applicable for further uses.

The more acidic character of the phosphate titano-zirconium sorbents, compared to the phosphate titanium sorbent, makes the former more preferable for the sorption of hydrating metal cations.

The work was partly funded by the RFFR (grant 06-08-00144-a).

CATION EXCHANGE AT SYNTHESIS OF FERROELECTRIC MATERIALS IN AQUEOUS MEDIA

Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Yakubovich E.N., Vladimirova S.V.

*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of RAS,
26a, Fersman Street, Apatity, Murmansk Region, 184209, Russia
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru*

Nano-size powders of ferroelectrics of narrow granulometric classes on the basis of alkali metal metaniobates (metatantalates), as well as metatitanates of di-valent metals (strontium, barium and lead) are widely applied as various-purpose electrotechnical ceramics.

One of the most promising approaches to the production of high-quality ferroelectric powders on the basis of complex oxides may become moulding of compounds of desired composition in aqueous media at low temperatures and atmospheric pressure.

The formation of solid phases with a desired composition is based on the investigation of cation displacement processes and using organic precursors.

Using oxohydroxide forms of titanium(IV), niobium(V) and tantalum(V) for the production of precursors of complex oxides of stoichiometric composition holds little promise since the latter undergo oxidation and oxolation. This reduces the number of exchange centres and generates the forms inert to cation displacement. The loss of functional groups participating in the process of cation displacement may result in deviation from stoichiometry and emergence of impurity phases.

The basis for the approaches to the formation of solid phases of desired composition became a study into the processes of cation displacement using inorganic precursors.

It appears that for the production of precursors of complex stoichiometric oxides using the titanium(IV), niobium(V) and tantalum(V) oxohydroxide forms holds little promise since the latter undergo processes of olation and oxolation. As the result, the number of exchange centres diminishes and forms inert to cation displacement are formed. The loss of functional groups participating in the process of cation displacement may cause deviation from stoichiometry and emergence of impurity phases.

Polymerization of hydrated oxohydroxide forms of titanium, niobium and tantalum can be prevented in the case when during the synthesis precursors of $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OM}^{\text{I}})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Me}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{OM}^{\text{I}}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ti}$; $\text{Me}^{\text{V}} = \text{Nb, Ta}$; $\text{M}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$ or K^+ composition are formed.

In this work, we focused on synthesizing hydrated precursors with the ratios $\text{M}:\text{Ti} \geq 2$ and $\text{M}:\text{Nb}(\text{Ta}) \geq 1$ and studied their hydrolytic stability. Studying of the effect of concentration and temperature factors on composition of solid phases formed in aqueous media has revealed the area with predominating individual forms.

The values of thermodynamic constants of the process of the alkali metal cation (M^+) displacement by hydrogen ions in hydrated metaniobates (metatantalates) and metatitanates have been determined.

Analysis of the dependencies $\lg K_p^T = \frac{\Delta S^0}{2.3R} - \frac{\Delta H^0}{2.3R} \cdot \frac{1}{T}$ **yielded**

the values of changing enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0) of these processes.

The amorphousness of hydrated precursor is shown to ensure the bulk character of the cation displacement processes. The affinity of the alkali metal cation to the hydrated matrix of titanium(IV), niobium(V) and tantalum(V) depends on the degree of alkali metal cation hydration and increases in the series $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$. We determined the conditions for the existence in aqueous media of solid phases with the ratios $\text{M}:\text{Nb}(\text{Ta}) = 1$ and $\text{M}:\text{Ti} = 2$ ($\text{M} - \text{Li, Na, K}$), corresponding to the composition of hydrated alkali metal metaniobates, metatantalates and metatitanates. Thermal treatment of these precursors results in monophase crystalline nano-size or superdispersed powders of alkali metal metaniobates, metatantalates and metatitanates of stoichiometric composition.

By using hydrated titanates of singly charged cations with $\text{M}:\text{Ti} = 2$ ($\text{M} - \text{NH}_4^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) as precursors in aqueous media was studied the process of the formation of monophase crystalline nano-size powders and superdispersed powders of stoichiometric barium, strontium and lead metatitanates.

This approach to creating complex oxides of stoichiometric composition in aqueous media at atmospheric pressure allows to reduce the temperature of target product crystallization (by 600-800° compared to solid-phase synthesis), which increases the dispersity of particles formed.

The particles of the resulting crystalline powder have the form close to spheroid. The difference in particle size is small, their sizes diminishing with increasing concentration of metal cations in aqueous medium and increasing temperature of suspension hydrochemical treatment. Increasing temperature of the aqueous medium facilitates the dehydration of the forming compound and its crystallization immediately in solution.

Thus, by hydrothermal treatment at 95-100°C and atmospheric pressure, in a suspension containing hydrated precursors of di-valent metal metatitanates were obtained nano-size crystalline powders.

The work was partly funded by the Programme of the RAS Presidium “Directed synthesis of substances with preset properties and creation of functional materials on their basis” and RFFR (grant 06-08-00200-a).

SELECTIVE EXTRACTION of URANIUM ON SOLID CARRIERS FOR DETERMINATION of ACCOMPANYING TRACE IMPURITIES by METHOD ICP - OES

Vilkova O.M., Yakshin V.V.

All-Russian Research Institute of Chemical Technology,
115409 Moscow, Kashirskoye shosse, 33
kudr@vniht.ru

The uranium atom has low ionization potential, extremely difficult emission spectrum, at which alongside with lines of neutral atoms there are lines of the ionized atoms located on a background of an intensive continuous spectrum. In this connection the determination methods of trace impurities in pure uranium compounds include the distillation of impurities with the suitable carrier, or in a case of high pure uranium materials - selective separation of macro component by extraction, sorption, precipitation. The analysis becomes labour-consuming, thus toxic and fire hazard organic compounds frequently are used. Therefore development of selective, express concentration methods of trace impurities at the analysis of uranium materials is still urgent.

In the present work for extraction of uranium from acid solutions are offered solid extractive solutions (FES), representing firm granule, formed during cooling fusion of liquid and low-melting extractants with low-melting solvents, such as paraffin, naphthalene, diphenyl, etc. These materials can be received as spherical granule or tablets of any diameter, and melting point can change over a wide range at the expense of selection of the appropriate compositions. The sorption of uranium from nitric, sulphuric, hydrofluoric and mixed medium by sorbents on a basis of dioctylisoamylphosphinoxyde and naphthalene is investigated. FES with the contents 20 % of active substances are received as spherical granule by a diameter of 0.5-1 mm. The sorption of uranium from nitric solutions occurs quickly enough, the equilibrium is reached for 45 minutes at a ratio of solid and liquid phases 1:10. Maximal sorption occurs in 0.5M HNO₃, thus the distribution coefficient exceed 10⁴, complete capacity of sorbents corresponds to formation of a complex composition 2:1, characteristic for complex formation reaction of uranyl nitrate and trialkylphosphinoxydes. From sulphuric acid solutions the sorption of uranium occurs much more slowly and the equilibrium is not reached even for 4 hours of contact. The maximum of sorption is observed in range from pH 4 up to 0.8M H₂SO₄, the distribution coefficient more than 100. In hydrofluoric solutions the distribution coefficient is even below also equals 16 at pH 3. The mixed hydrofluoric nitric solutions are more perspective, the distribution coefficient is more than 1000 at concentration KF 0.01M, and it decreases with the KF concentration increasing.

The method of selective separation uranium from nitric solutions by FES with ICP analysis of a trace impurities concentrate is developed. The method is tested on real pure uranium salts and oxydes.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ВОЛОКНИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

А.В. Плевака, И.Д. Трошкина, Л.А. Земскова*, А.М. Чекмарев,
В.Ю. Сулова

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.
Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, tid@rctu.ru*

**Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159,
zemskova@ich.dvo.ru*

The equilibrium and kinetics of molybdenum sorption from nitric acid solutions on the carbon fibrous materials that have been obtained by electrochemical processing with chemical modification surface of carbon fiber by natural biopolymer chitosan have been investigated.

Для выделения металлов из разбавленных растворов широко применяют сорбционный метод. В качестве сорбентов используют ионообменные смолы и активные угли различного происхождения. Недостатком этих сорбентов является относительно низкая скорость сорбции. Улучшенными кинетическими характеристиками по сравнению с ними обладают волокнистые сорбционные материалы.

В работе для сорбционного извлечения молибдена из азотнокислых растворов применяли композитные материалы, полученные путем электрохимической модификации углеродных волокон в сочетании с химической модификацией их поверхности биополимером хитозаном в электролите.

При потенциале разомкнутой цепи и при модификации в анодной области образуются материалы, содержащие пленку хитозана с аминогруппами разной степени протонирования. Кроме того, обработка в анодной области сопровождается окислением углеродных волокон с формированием на поверхности разнообразных кислородсодержащих групп. Результатом анодной окислительной обработки углеродной матрицы является также формирование дополнительных микропор, способствующих увеличению поверхности углеродной подложки.

В статических условиях исследовано влияние величины рН раствора на сорбцию молибдена хитозан-углеродными материалами (ХУМ). Показано, что емкость сорбентов по молибдену максимальна при значении рН 2.

КИНЕТИКУ СОРБЦИИ МОЛИБДЕНА ИЗ РАСТВОРА ТАКОГО СОСТАВА ИЗУЧАЛИ МЕТОДОМ ОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЕМА РАСТВОРА. ИНТЕГРАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ СОРБЦИИ МОЛИБДЕНА ПОЛУЧАЛИ ПРИ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ КОНТАКТА ХУМ С РАСТВОРОМ В ИНТЕРВАЛЕ ОТ 5 ДО 180 МИН. ВРЕМЯ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ НА ОБРАЗЦЕ ХУМ (БЕЗ ПОЛЯРИЗАЦИИ) И ХУМ (ПОТЕНЦИАЛ ВЫДЕЛЕНИЯ +900 МВ) СОСТАВЛЯЕТ 60 МИНУТ, ВРЕМЯ ПОЛУСОРБЦИИ $T_{1/2}$ - 180 И 120 С, СООТВЕТСТВЕННО.

OBTAINING AND RESEARCH OF THE ORGANO-MINERAL SORBENTS ON THE BASIS OF NATURAL ALUMOSILICATES

Shapkin N.P., Zhamskaja N.N., Mashkova S.A., Razov V.I.,
Shapkina V. Ya., Skobun A.S.

* *Far Eastern National university*

** *Far East State Technical Fish University*

*** *Far Eastern Marine university*

The sorbents on a basis of aluminosilicates are effective sorbents in the technologies of clearing of waste waters. It was shown earlier [1], that natural zeolite can be used for clearing of waste water of the fish enterprises.

This work shows the data on protein sorption on natural aluminosilicates (zeolite, vermiculite), modified by chitosan. It was shown that optimum concentration is the 3% chitosan. At increase of the modifier the washing off of the modifier with the protein from a surface happens. In this case, when vermiculite was used, there is also the increase of optical density of solutions after adsorption, that is probably connected to the connections interacting with Folin reactant, used for the protein determination in a solution. The comparison of the data on the protein sorption testifies that sorption on vermiculite with 3% chitosan is 15% higher, than on zeolite with the 3% contents of chitosan.

For the investigation of the structural changes of aluminosilicates, modified by 3% chitosan, we used a method of positron diagnostics allowing to determine the change of volumes of the regular (crystal) structures and unregulated (intercrystal space) areas. The analysis of the positron spectra has shown that application of the 3% chitosan on zeolite increases considerably the volume of unregulated areas and insignificantly – regular areas on a comparison with initial. In case of modification of vermiculite by 3% chitosan there is an increase of volume of regular areas and reduction of volume of unregulated areas on a comparison with initial vermiculite. Probably, for vermiculite, which structure is two - dimensional aluminosilicates layers interleaved with ions of alkaline metals, the modification goes both on a surface of crystal, and between layers. Thus, at introduction of chitosan between layers the volume of regular areas is increased, at shift of layers the reduction of intercrystal space happens. In case of zeolite with rigid three-dimensional aluminosilicate frame, the internal volume varies insignificantly and the volume of the intercrystal space varies considerably.

1. Zhamskaja N.N., Shapkin N.P., Skobun A.S. and al. *Izv.VUZov. Food*

technology. 2001. V. 44. N 4. P. 36-38.

POROUS STRUCTURE AND CHEMISTRY SURFACE OF THE MODIFIED ACTIVATED CARBONS

Petukhova G.A.^a, Lupashcu T.^b, Dubinina L.A.^a, Chiobanu M.^b, Botsan V.^b

^a*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky prosect, 119991 Moscow,
Russian Federation, E-mail: petukhova@phyche.ac.ru*

^b*Institute of Chemistry, Moldavian Academy of Sciences, Str. Academic, 3,
MD-2028, Cihsinau, Republic of Moldova, E-mail: tlupascu@mail.md*

Modification of activated carbon (AC) surface is of great importance in processes of water preparation, catalysis etc. Oxidation of AC results in the formation of various functional groups on its surface, especially the carboxyl ones that play an important role in adsorption processes.

In the present work, we considered the peculiarities of the porous structure of activated carbon CAN-7, obtained from walnut shell by chemical activation and oxidized by hydrogen peroxide and followed by impregnation with melamine, 2-aminopyridine and ditiandiamide at room temperature and results of investigation of the process of Cu²⁺ ions sorption from aqueous solutions.

Activated carbon CAN-7 has been obtained from walnut shell by chemical activation with phosphoric acid. Fractioned activated carbon CAN-7 (10g) has been treated with 30% of hydrogen peroxide solution (100 ml) during 72 hours. After clean washing of humane substances, with 1% of KOH solution, neutralization with hydrochloric acid, washing from chlorine ions, the obtained sample of activated carbon has been dried at 105°C up to constant weight. The activated carbon (3g) has been treated with saturated melamine solution (100 ml) during 72 hours. Afterwards, it has been washed with distilled water and dried at 105°C up to constant weight.

According to microanalysis data, the nitrogen content percentage for CAN-7 samples oxidized by hydrogen peroxide and, subsequently, impregnated with melamine and 2 - aminopyridine is 2.25% and 2.38% respectively.

Parameters of porous structure of AC have been determined by analysis adsorption isotherms of benzene vapors with used the equations know the theory of the volume filling of micropores (TVFM) and are

given in the table below (Table 1)(colons 2-7) and from the BET method (colon 11).

The table shows that, in result of oxidized samples of CAN - 7 activated carbons impregnated with nitrogen containing compounds at room temperature, their specific surface S_{sp} increases considerably. The specific surface of CAN-7(in.), of CAN-7(ox.) and of CAN-7 (ox.m.), CAN-7(ox.am.) has been calculated applying the BET equation.

Table 1. Parameters of microporous and mesopores of AC

AC	W_{01}	W_{02}	E_{01}	E_{02}	x_{01}	x_{02}	V_s	V_{me}	S_{me}	S_{sp}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$cm^3 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	nm	nm	$cm^3 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$	$m^2 \cdot g^{-1}$	$m^2 \cdot g^{-1}$
CAN-7 (in.)	0.24	0.16	15.72	6.49	0.64	1.54	0.64	0.24	210	725
CAN-7 (ox.)	0.32	0.14	13.05	6.17	0.77	1.62	0.71	0.25	240	722
CAN-7 (ox.m.)	0.28	0.22	12.56	6.95	0.80	1.44	0.76	0.26	260	913
CAN-7 (ox. am.)	0.28	0.13	10.95	6.05	0.91	1/65	0.70	0.29	230	790

AC: CAN-7 (in.) – initial of AC; CAN-7 (ox.) – AC, oxidized by hydrogen peroxide; CAN-7(ox.m.) - AC, oxidized by hydrogen peroxide and impregnated with melamine; CAN-7(ox.am.) - AC, oxidized by hydrogen peroxide and impregnated with 2-aminopiridine.

The increase of the specific surface of the sample impregnated with melamine is due to the fact that the melamine, which has 3 aminogroups in its structure, interacts at room temperature, with strong carboxyl groups of activated carbons oxidized surface forming the compound live it happens while modifying the carbonaceous surface by 3,4 dihidroksibenzilamine. This process occurs only in supermicropores and mesopores since, in mesopores proper, due to their small dimensions, no carboxyl groups are formed during oxidation. The interaction of melamine and, probably, 2-amidopirine molecules with carboxyl groups of adsorbent surface occurs in such a way as if secondary porosity is formed in super - micropores and mesopores, and the dimensions of such pores will, probably, depend on the density of carboxyl groups distribution on the surface of the adsorbent. It is in this structural formation that additional adsorption of benzene vapors occurs, which results in the increase of the specific surface of the activated carbons sample oxidized and melamine impregnated.

Most probably, a similar process also occurs with the sample of oxidized activated carbon CAN-7(ox.am.). Cu^{2+} ions sorption isotherms on samples of thus modified ACs may provide additional information about the surface of modified adsorbents as well as about the sorption process on such surfaces. Fig. 1 shows the sorption isotherms of Cu^{2+} ions from aqueous solutions on activated carbon CAN-7(ox.m.) and measured at various temperatures.

The data show that Cu^{2+} ions sorption increases along with temperature rising, the lying in agreement with data from [1,2].

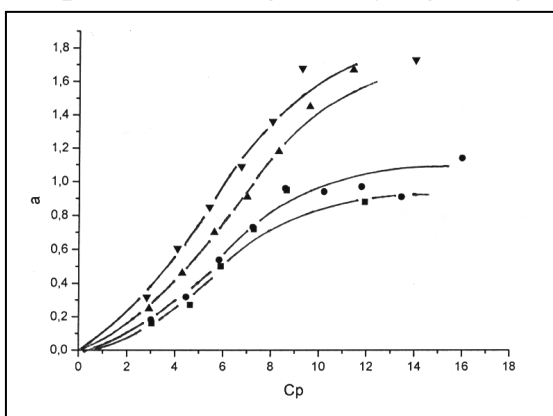


Fig.1 Sorption isotherms of Cu^{2+} ions from aqueous solutions on AC CAN-7 (ox.m.) and measured at temperatures 20°C (■), 30°C (●), 40°C (▲), 50°C (▼). a, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, C_p , $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

On the same sample of isosteric sorption heat (Q_{iz}) on filling degree 0 has been obtained from Cu^{2+} ions sorption isosters (fig.2).

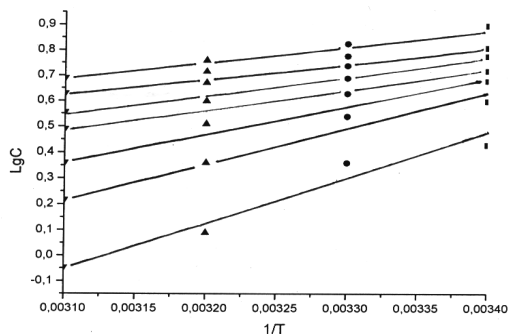


Fig.2 Cu^{2+} ions sorption isosters on oxidized CAN-7 (ox.m.)

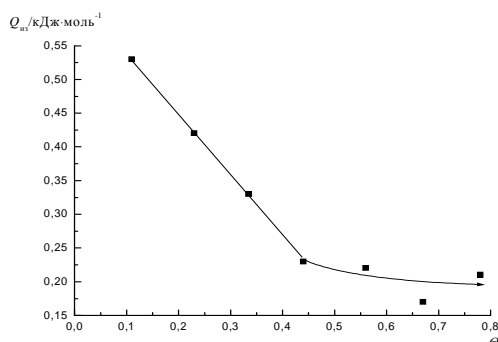


Fig. 3 Dependence of isosteric sorption head on the filling degree of the oxidized CAN-7 adsorption layer impregnated with melamine.

Data of fig.3 provide a clear picture of two mechanisms of Cu^{2+} ions sorption by CAN-7 (ox.m.) within the interval μ 0-0.45 and 0.45-0.80 – ion exchange and complex formation.

CONCLUSIONS

It is shown that, in result of melamine impregnation of AC oxidized with hydrogen peroxide, secondary porosity is formed in super- and mesopores. The specific surface of the thus impregnated adsorbent increases.

The obtained samples of modified carbons are characterized by enforced heterogeneity of their surface.

It has been found out that the samples of CAN-7 oxidized and impregnated with nitrogen containing organic substances, display pronounced catalytic properties.

References:

1. Paula Mazzal, Aurora Seco, Carmen Gadaldon, Jose Ferrer, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 66, 3, 279-285.
2. M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrila, J. Rodriguez-Gordillo, and I. Bautista-Toledo, *Carbon*, 1988, 26, 3, 363-373.

СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Антонова Е.В.¹, Ускова Е.Н.¹, Иванов В.М.², Епифанова Н.А.¹,
Большиков Ф.А.¹ Козлова Е.М.¹

¹ Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева,
Республика Мордовия, Саранск, Большевикская, 68
E-mail: aka22@yandex.ru

² Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова
Москва, Ленинские горы,
E-mail: mvonavi@mail.ru

Silica gel with 8-hydroxyquinoline groups uncovalently bonded to the surface extracts zinc (II) from its solutions in wide acidity range (pH 5-8). The optimal conditions of zinc sorption from solutions were found. The influence of pH on extraction degree of zinc was studied. The maximum extraction of zinc from solution is achieved at pH 7,05.

An adsorption equilibrium is attained not more than 30 min. Optimal

capacity of sorbent Silica gel C-60 on 8-hydroxyquinoline makes 60 $\mu\text{mol}/1 \text{ g silica gel}$.

The intense yellow-green luminescence ($\lambda_{\text{max}} = 505,0 \text{ nm}$) appearing in the adsorbent phase under UV irradiation of adsorbates (298 K) is used for adsorption-luminescence determination of zinc. The calibration plot is linear in range 1-100 mg of zinc per 0,1 g of adsorbent.

In condition of construction graduate drawing Cu (II), Cd (II), Pb (II), Bi(III), Fe (III) don't disturb to definition of microquantity of zinc; and disturb equal quantity Al(III).

Люминесцентный анализ обладает высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью, а благодаря простоте аппаратного оформления широко применяется для определения следов элементов. Один из вариантов сорбционно-люминесцентного метода основан на сорбционном выделении комплекса определяемого элемента с последующим измерением интенсивности непосредственно в фазе сорбента [1,2].

Цель настоящей работы – разработка методики сорбционно-люминесцентного определения цинка с использованием силохрома с нековалентно иммобилизованными группами 8-оксихинолина. При сорбции на поверхности сорбента образуется координационное соединение цинка с оксихинолиновыми группами, закрепленными на поверхности силохрома, люминесцирующие при комнатной температуре при их облучении ультрафиолетовым светом.

Сорбцию проводили в статическом режиме. Сорбционное концентрирование ионов цинка изучали на следующих носителях: энтеросгель, силохром С-60, полисорб, анионит АВ-17; в качестве модификаторов использовали 8-оксихинолин, 5,7-дибромоксихинолин и 8-оксихинолин-5-сульфо кислоту. Среднее содержание реагентов в полученных сорбентах составило 60 $\mu\text{mol}/\text{g}$.

Аналитическая ценность исследуемых сорбентов определялась по следующим показателям: оптимальный интервал рН сорбции, степень сорбции, сорбционная емкость сорбентов по цинку, коэффициент распределения; изучалось также влияние времени контакта и температуры раствора на степень извлечения цинка. Исследование зависимости степени извлечения элемента от рН раствора показало, что в кислой среде сорбция протекает незначительно; рН 6–8 соответствует максимальной степени извлечения. Цинк (II) при такой кислотности раствора находится в виде комплекса $[\text{ZnOH}]^+$ и данный ион сорбируется на модифицированных и немодифицированных сорбентах. При более высоких значениях рН

сорбция уменьшается, что связано с появлением в растворе гидролизированных форм $Zn(OH)_2$, $[Zn(OH)_3]^-$. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными ($pH_{\text{осажд.}}=4,6-13,4$) [3]. На основании сопоставления указанных характеристик нами были выбраны сорбент Силохром С-60, модифицированный 8-оксихинолином (pH 6,0-7,5; оптимальное время контакта 30 мин; сорбционная емкость сорбента 3500 мкг/г; максимальная степень извлечения 99%).

При облучении ультрафиолетовым светом сухих сорбатов при комнатной температуре в фазе сорбента появляется желто-зеленая люминесценция. Спектр люминесценции представляет широкую бесструктурную полосу с максимумом при 505,0 нм.

Регистрация спектров поглощения осуществлялась на базе монохроматора МДР-23. Источником излучения служила ртутно-кварцевая лампа БУФ-18. В качестве приемников излучения для соответствующих спектральных интервалов использовался ФЭО-100. Спектр люминесценции скорректирован с учетом поправочных коэффициентов, полученных в результате градуировки спектральной установки с помощью эталонной лампы ТРШ 2850-3000.

Интенсивность свечения сорбатов в значительной степени зависит от кислотности раствора, из которого проводили сорбцию. Оптимальным pH для проведения сорбционно-люминесцентного определения цинка является pH 7,05. Интенсивность люминесценции возрастает с увеличением концентрации цинка на поверхности сорбента. Этот эффект положен в основу сорбционно-люминесцентного метода определения цинка в фазе сорбента. Прямолинейная зависимость интенсивности люминесценции от концентрации цинка сохраняется до 100 мкг/г. В условиях построения градуировочного графика определению микроколичеств цинка не мешают $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Bi(III)$, $Fe(III)$; мешают равные количества $Al(III)$ [4].

На основании полученных спектральных данных можно сделать вывод, что предлагаемая методика может быть использована для определения микроколичеств цинка в фазе сорбента в объектах окружающей среды. Низкие содержания цинка в почвах и природных водах позволяют сделать заключение, что достигаемый предел обнаружения цинка при использовании 0,1г сорбента достаточно высок.

Литература

1. Головина А.П., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ

- неорганических веществ. М.: Химия, 1978. 226 с.
2. Зельцер Л.Е., Быченко Ф.В. В кн.: Тез.докл. ХУП Всес. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Ч.3. Минск, 1990, с.540.
 3. Виноградов А. В., Елинсон С. В. Оксихинолин. – М.: Наука, 1979. – 327 с.
 4. Weaver M.R., Harris J.M. In Situ Fluorescence Studies of Aluminum Ion Complexation by 8-Hydroxyquinoline Covalently Bound to Silica. Anal. Chem., 1989, v.61, p.1001-1010.

MODIFIED POLYACRYLONITRILE SORBING AGENTS AND THEIR APPLICATION FOR ANALYSIS

Drogobuzhskaya S.V.

*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials at the Kola Science Centre of the RAS,
26a Fersman St., Apatity 184209, Murmansk reg., Russia,
Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru*

One of directions of activity of laboratory of chemical and optical techniques of ICTREMRM is definition impurities in environmental, technological objects and substances special cleanliness by hybrid techniques after sorption pre-concentration on polyacrylonitrile (PAN) fibers. Impurities have been determined by a combination of spectral methods of direct determination and preliminary concentration. We focused our attention on the determination of elements in natural and sewage waters and in pure salts of the alkaline metals. PAN- fibers are preferable both from the viewpoint of their accessibility, experimental convenience and attainable concentration coefficients. We have studied the sorption properties of 15 fibers with N- and S,N- containing functional groups: Tiopan 1-6, Glipan 1-3, PAN-PEA, PANcarb- PEA and AKVAPAN.

The values of metal ion distribution coefficients in the pH range from 1 to 10 were used to determine the conditions of preliminary concentration from aqueous media and elution (both group and selective). The availability of reversible sorption has permitted to involve the atom-adsorption, atom-emission, X-ray-fluorescent and photometric methods for the final determination. Ways of eliminating the matrix effect (including that of organic substances) on the sorption of metals from real objects have been found. The practical significance of the work is evident in the following developed methods: flow photometric determination of berillium

in natural water at the level of 0.1 ppb with concentration at PANcarb-PEA, which has no analogues in the world practice both in terms of the limits of determination and time consumption per one element determination; group concentration of Mo(VI), W(VI), V(V), Cr(VI) and As(V) from both sea and sewage water of thermal power stations at PAN-PEA, including various methods of concentrate preparation and final determination by EOS, XRA and AAS ETA; Cu, Fe, Co, Ni, Pb, Zn, Mn, Cr, Cd and Ag determination in natural, sewage, and process water by AAS with concentration on PANcarb-PEA, Tiopan-2 and AKVAPAN, definition impurities in pure salts of the alkaline metals (NaJ, CsJ, Li₂CO₃). The methods are intended for environment monitoring and industrial effluent control, and can be used both in a stationary laboratory and field conditions. The methods have been examined in the Centre for standardization, metrology and certification in Murmansk, in the Institute for metrology in Saint-Petersburg and are introduced at heat power and other enterprises.

ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ И ВОЛОКОН

¹Мельников И.О., ¹Бусыгина Н.С., ²Родионова С.А.

¹-*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д.31*

²-*Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова,
119571, Москва, пр-т Вернадского, д.86*

Вода централизованного водоснабжения должна удовлетворять ряду жестких требований. Перед подачей потребителям она, безусловно, подвергается определенным операциям подготовки: очистка, фильтрация, обеззараживание и т. д. Но не всегда подобные этапы обработки воды позволяют достаточно эффективно удалить все загрязняющие компоненты, а иногда и вносят ряд других. Широко распространенными загрязнителями, от которых не всегда бывает свободна вода централизованного водоснабжения являются катионы щелочно-земельных и ряда тяжелых металлов (кальций, магний, железо, медь и др.).

Принимая во внимание выше сказанное, можно заключить, что воду, поступающую в наши дома желательно подвергать дополнительной очистке. Обычно, такая доочистка достигается путем

использования всевозможных бытовых фильтрующих систем. При их производстве используется широкий спектр самых разнообразных материалов. К ним относятся и сорбционные — смолы, волокна и др.

Нами были изучены сорбционные свойства ряда ионообменных материалов - как смол, так и волокон. Проведена оценка их сорбционной способности по отношению к меди, железу, кальцию и другим металлам. Эффективную сорбцию и емкость сорбентов изучали как в статическом, так и динамическом режиме.

Установлено что, например, в случае ионообменных волокон при пропускании через 4 г материала 30 литров модельного раствора содержащего 2 ПДК по меди со скоростью равной 70 ± 5 мл происходит сорбция меди на уровне от 50 до 97% в зависимости от материала. В то время как при использовании ионообменных смол данный показатель составляет 3,5; 35–40 и 45–48%, соответственно. Кроме того, следует отметить, что при очистке воды от ионов щелочно-земельных металлов наблюдается обратная зависимость.

ХИТОЗАН-УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Курявый В.Г.,
Николенко Ю.М., Глуценко В.Ю.

*Институт химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток,
пр. 100-летия Владивостока, 159, E-mail: zemskova@ich.dvo.ru*

Chitosan is one of the most abundant biopolymer in nature. The principal parameters that can be used for characterization of chitosan are the fraction of deacetylation, polymer weight and crystallinity. These parameters significantly influence on its physico-chemical properties, including sorption ones. Amine groups of chitosan are responsible for the uptake of metal ions. Metal cations can be absorbed by chelation on amine groups of chitosan in nearly neutral solutions. In the case of metal anions, sorption is determined by electrostatic attraction on protonated amine groups in acidic solutions.

Chitosan can be easily modified by chemical or physical processes for preparation chitosan derivatives to enhance sorption properties. The chemical modification of chitosan is used in design of new sorbing materials. Chemical modification consists in preparation of cross-linked chitosan and grafting of new functional groups (supplementary amine groups or sulfur compounds). The chemical modification has the two

objectives: (a) preventing dissolving of the polymer in acidic media or (b) improving of metal sorption properties (increase of sorption capacities or enhancement of sorption selectivity).

Chitosan can be readily modified physically, preparing differently conditioned polymer forms (such as powder, nanoparticles, gel bead, fibers etc.). Another example of physical modification is its precipitation on a solid matrix (perlite, a silicate ore, ceramic alumina).

In present work the physical method of modification as re-precipitation of chitosan on carbon fibers will be presented to illustrate possibility of designing a chitosan derivative especially tailored for heavy metals (Cu, Ni) and oxo-anion ReO_4^- .

Введение

В гидрометаллургии некоторых металлов используются как экстракционные, так и сорбционные процессы. При этом могут применяться твердые экстрагенты, представляющие собой импрегнированные ионообменные смолы. Упомянутые процессы эффективны при извлечении металлов из растворов со средним и достаточно высоким содержанием металла. Однако исследование альтернативных сорбентов остается приоритетным при извлечении многих металлов с целью повышения рентабельности (высокая стоимость синтетических ионообменных смол) и совершенствования метода сорбционного концентрирования. Требования к новым сорбционным материалам состоят в том, что они должны быть эффективны при извлечении металлов из сложных по составу и разбавленных растворов. Они должны быть доступны по цене и использоваться повторно (в цикле).

Хитозан и его модифицированные производные относятся к природным хитинсодержащим материалам, применение которых в сорбционных технологиях рассматривается, как альтернатива синтетическим ионитам. Хитозан – аминополисахарид, получаемый в процессе деацетилирования хитина, является одним из самых распространенных в природе биополимером после целлюлозы. Следует отметить, что, пожалуй, никакой другой материал не оценивался в целях извлечения металлов так всесторонне, как хитозан: например, для удаления тяжелых металлов из водных растворов, как базовый материал для получения биосорбентов, для извлечения благородных металлов и для сорбции металлов в анионной форме. Другим примером многогранности материала является возможность использовать хитозан для целей извлечения в различных формах (из водорастворимой формы, в твердом виде –

хлопьев, порошка, гранул гидрогеля, волокон, полых волокон и т. д.).

Сорбционные характеристики (равновесная емкость, кинетика) жестко контролируются структурными параметрами полимера (степенью деацетилирования, кристалличности), которые определяют набухание и диффузионные свойства хитозана. Для того, чтобы улучшить сорбционные характеристики, или приготовить сорбент с заданными свойствами, хитозан модифицируют. Диффузионные свойства можно улучшить методами физической модификации (пересаживание в виде гранул или волокон, а также нанесение на подложку). В качестве матрицы используют минералы – перлит, цеолит, пористый алюмосиликат, окись алюминия и др. Селективность хитозана улучшают за счет химической модификации с образованием производных хитозана. Для получения эффективных сорбентов для извлечения благородных металлов из разбавленных растворов хитозан модифицируют поперечной сшивкой глутаровым альдегидом, прививают полиэтиленмин и тиомочевину.

Хитозан является уникальным биополимером в силу своих катионных свойств в кислых растворах. Протонирование аминогрупп способствует возникновению ионообменных свойств, которые могут быть использованы при извлечении анионов.

Таким образом, коммерчески доступный хитозан является потенциальным сорбентом для извлечения тяжелых металлов, таких как цинк, медь, кадмий и свинец. Для извлечения благородных металлов хитозан используется как в исходной форме, так и после химической модификации. За извлечение оксоанионов (молибдатов, ванадатов, арсенатов, хлоро-платинатов и хлоро-палладатов) отвечают протонированные аминогруппы в кислых растворах.

На сорбционные характеристики сорбентов (хитозана и его производных), равновесие и кинетику влияют также рН, исходная концентрация металла, формы нахождения металла в растворе.

В данной работе обсуждается влияние условий модификации хитозаном углеродного волокнистого материала (УВМ) на сорбционные свойства полученных хитозан-углеродных материалов (ХУМ) по отношению к тяжелым металлам (Cu, Ni) и окси-аниону (ReO_4^-).

Результаты и обсуждение

Модифицированные хитозаном углеродные волокнистые материалы были получены осаждением хитозана на поверхность электрода из УВМ при контролируемом потенциале, а также при потенциале разомкнутой цепи (без поляризации). При таком методе

используется совершенно различная способность хитозана растворяться в кислых и щелочных средах, что, собственно и обеспечивает возможность получать композиционные ХУМ с регулируемыми свойствами по отношению к различным извлекаемым компонентам.

Метод электрохимического осаждения хитозана позволяет получать материалы с фиксированной пленкой нерастворимого хитозана (в области катодных потенциалов) на поверхности углеродного волокна и с сорбированными молекулами полимера с большим содержанием протонированных аминогрупп (при анодных потенциалах). Дополнительным фактором модификации самого биополимера является факт переосаждения хитозана на поверхность волокна, следствием чего является его аморфизация. Кроме того, нанесение хитозана на поверхность волокна влияет на кинетические характеристики полученных композитов.

Взаимодействие металлов с хитозансодержащими сорбентами осуществляется за счет разных процессов – комплексообразования, ионного обмена и поверхностной адсорбции. Установлено, что для таких металлов как Cu и Pb доминирующими процессами являются адсорбция и комплексообразование. Для меди обсуждается вероятность участия в комплексообразовании как NH_2 -групп, так и OH - групп полимера. Действительно, как показывают наши эксперименты, более эффективным по отношению к меди является ХУМ (-900), полученный в катодной области потенциалов. Максимальная величина сорбции меди на ХУМ (-900) при извлечении как из водных растворов, так и 0.1 н раствора NaCl почти одинакова (19.9 ± 1.4 и 18.2 ± 1.2 мг/г соответственно). Следует отметить крутой характер подъема изотермы в области малых концентраций.

Этот сорбент проявляет селективные свойства по отношению к меди при извлечении группы металлов (Cu, Ni, Co) из растворов, приготовленных на фоне NaCl. Одновременного удаления всех трех элементов из раствора NaCl можно добиться с использованием электросорбционного концентрирования металлов с использованием ХУМ в качестве электрода.

Наличие протонированных аминогрупп в сорбенте, полученном в области анодных потенциалов, подтвержденное методом РФЭС, обуславливает способность ХУМ (+600) к сорбции иона ReO_4^- .

Заключение

Исследование взаимодействия ионов металлов с хитозаном могут оказаться полезными не только при разработке процессов

очистки промышленных стоков, выделения ценных металлов, но также для создания новых материалов, в которых металлы или их соединения включены в полимерную матрицу.

FAR EASTERN NATURAL POROUS MATERIALS AS SORBENTS FOR REMOVING ORGANIC POLLUTANTS FROM WATER. THEORETICAL BASIS AND EXPERIMENTAL RESEARCH

A.V. Perfilov, A.A. Yudakov, T.V. Ksenik, I.V. Lukiyanchuk
Institute of Chemistry FEB RAS
159 Pr. 100-let of Vladivostok, Vladivostok, Russia, 690022

Theoretical and experimental data for production new porous hydrophobised sorbents on the basis of Far Eastern natural materials have been presented. Adsorptive characteristics such materials as perlite and argillite have been studied.

Adsorption along with coagulation and flocculation is one of physical and chemical methods of sewage purification from organic contaminants, in particular from oil and oil-products. Adsorption is the only method for water cleaning to MPC without secondary pollution.

Sorptive capacity is the most important sorbent characteristic depending on specific surface area. Porous materials have the highest area of specific surface (sometimes up to hundreds of m^2/g). Moreover, internal surface due to its particular distort condition has additional adsorptive potential. This characteristic depends on radius of internal pores.

According to IUPAC pores may be classified as follows: submicropores (radius is below 0,2 nm), micropores (0,2 – 1 nm), mesopores (1 – 25 nm) and macropores (above 25 nm). Microporous materials are mostly suitable for sorption of relative small molecules because in this case micropores radius is more than molecular diameter. On the contrary such pores are useless part of sorbent volume if their radius is less than molecules size (adsorption of surfactants, polymers and the like). At the same time large pores are also unsuitable for selective adsorption from water solutions because the selective adsorption occurs only in monomolecular solutions layers, on the pores surface. And pores surface quickly decreases with pores diameter increases [1].

Natural hydrophobic (or synthetically hydrophobised) mineral materials can serve as ecologically pure, cheap and effective sorbents. In this relation Far Eastern natural materials, such as perlite of Kamchatka and

argillite of Primorskiy krai, were investigated in the Institute of Chemistry.

Perlite – volcanic rock, hydroxide of obsidian.

In order to increase perlite porosity it was foamed. Foamed perlite was obtained with grinding and thermal treating of initial material. The main idea of foaming process of perlites is to evaporate bonded water from material when substance condition changes from solid to pyroplastic. Bonded water transforms into a vapor with 4000 times volume increase resulting in pores creation.

Experimental foaming of perlite was being made in a roaster furnace by means of thermal impact under 1150°C during 60 s. After treatment the volume of foamed material was grown in 4–6 times more due to porosity change.

Argillite is stone-like clay rock which is formed due to closing, deaquation and cementation of clays. Features of argillites are hardness and water-resisting. Argillites contain mostly mica montmorillonite minerals and admixtures of feldspar and quartz particles.

Foaming of argillite included two stages: thermotraining and thermal impact. Thermotraining was being conducted under 450°C during 20 min. And second stage was the same as for perlite. Foaming coefficient was also 4–6.

Specific surface area was determined by low-temperature nitrogen adsorption using “Sorbometr-M” analyzer. Analysis of specific surface area of research materials was carried out applying BET (Brunauer, Emmett and Teller) method and Gregg-Sing method. Values of measurements for initial and foamed samples are given in a Table.

As it shown in the Table bulk density of foamed material was become lower. This fact gives the float ability to these materials.

Material	Fraction, mm	Bulk density, g/cm ³	Specific surface, m ² /g	
			BET method	Gregg-Sing method
Argillite (initial)	1 – 3	1,5	4,277	3,084
Argillite foamed	1 – 3	0,3	0,170	0,249
Perlite (initial)	1 – 3	1,6	3,565	3,271
Perlite foamed	1 – 3	0,3	0,004	0,237

To make foamed perlite and argillite water-repellent these materials

were treated as described in [2].

Experimental cleaning of model solution (with initial concentration of oil 1000 mg/l) showed the efficiency of applying of foamed hydrophobic sorbents on the basis of perlite and argillite. After 5 days of static sorption concentration of oil in water was 3 mg/l for perlite and 5 mg/l for argillite.

However, since obtained results are not corresponding to MPC, the experiment should be improved.

References

1. Koganovskiy A. M., Klimenko N. A., Levchenko T. M., Roda I. G. Adsorption of Organic Substances from Water. – L.: Chemistry, 1990.
2. Yudakov A. A., Zubets V. N. Theory and Practice of Manufacture and Application of Hydrophobic Materials. – Vladivostok: Dal'nauka, 1998.

IMMOBILIZATION OF STILBENOIDS AT NANODISPERSE OXIDES

Polunina I.A., Larin A.V., Polunin K.E., Buryak A.K., Ulyanov A.V.,
Sokolova N.P., Gorbunov A.M.
*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia.
E-mail: polunina@phych.ac.ru*

Stilbene phytoalexins were identified as molecules with a very high level of biochemical activity. For instance, they have powerful anticancer and antivirus activity, antioxidant and antimutagenic properties. These properties of stilbene phytoalexins attracted great attention because they can serve as a polyfunctional drug without noxious side effect. These substances are not virtually used in official pharmacology and clinical medicine. Immobilization of stilbenoids at biocompatible oxide aerogels permit us to prepare prolonged drugs for medical applications.

The processes of the formation and the destruction of stilbenoid monolayers at the surfaces of silica A-300 and alumina Alu-C (Degussa) were examined by batch method and such techniques as TLC, HPLC, diffuse reflectance FTIR, GC-MS and thermal desorption mass spectrometry (TDMS). These biocompatible oxide aerogels are qualified for pharmaceutical and cosmetical applications.

Adsorption isotherms of stilbenoids (commercial hydroxy- and

methoxyderivatives of *trans*-stilbene) from mixture of hexane and ethyl acetate (1:1) on nanodispersed silica and alumina have been measured by batch method. It was shown that adsorption isotherms obtained are in a good agreement with Freundlich's equation of the local adsorption model and energetically heterogeneous sites. It was discovered that adsorption of hydroxyderivatives of *trans*-stilbene on alumina is higher than that on silica and results in the formation of different surface compounds. Adsorption properties of stilbenoid molecules decreases as following: piceatannol (*trans*-3,5,3',4'-tetrahydroxystilbene) – resveratrol (*trans*-3,5,4'-trihydroxystilbene) – diethylstilbestrol (*trans*-4,4'-dihydroxystilbene) – *trans*-4-hydroxystilbene – *trans*-4,4'-dimethoxystilbene – *trans*-4-methoxystilbene – *trans*-stilbene. In all cases, the adsorption of stilbenoids decreases when ethyl acetate concentration in a binary solution increases.

The same adsorption data were obtained for very small stilbenoid concentrations by HPLC with Silicagel F₂₅₄ (Merck). A function of $\lg k'$ from $\lg F$, where k' is a capacity factor and F is a quantity of ethyl acetate in mobile phase (a mixture of *n*-hexane and ethyl acetate), was linear for all investigated compounds. The values of capacity factor were increased with the increasing of the quantity of molecular OH groups as following: phenol, 4-hydroxystilbene, 1,2-dihydroxybenzene, 1,3-dihydroxybenzene, 1,3,5'-trihydroxystilbene (resveratrol) and 1,3,5-trihydroxybenzene. Functions obtained for phenol and 4-hydroxystilbene are parallel curves and they are nearly similar for the pair 1,3,5-trihydroxybenzene – 1,3,5'-trihydroxystilbene. The same angle of the function for the compared pairs can be considered as a confirmation of the fact, that the nature of an interaction between organic molecules with the active centers on silica is based on the number of hydroxyl groups. The retention of 4-hydroxystilbene is slightly higher than that of phenol. In contrast, the retention of trihydroxystilbene is lower than that for 1,3,5-trihydroxybenzene. The reason for this difference can be explained by the influence of electron acceptor properties of styrene fragment. So, the adsorption properties of hydroxybenzenes can model the adsorption properties of related hydroxystilbenes.

The results of experimental diffuse reflectance FTIR studies indicate that the adsorption of stilbenoids at ether–oxide interface is accompanied by the formation of hydrogen bonding surface species of adsorptive molecules. The adsorption of stilbenoids at the silica and alumina surfaces results in the disappearance of the band at 3600-3750 cm⁻¹ associated with surfaces OH groups. Moreover, the absorption bands are significantly broadened and their maximums are shifted to the lower frequencies relative to the absorption spectral maximums of pure oxides. The several changes

take place in the region of 1600-1500 cm^{-1} (double bonds of stilbenoids). The conjugated π -systems of olefin and arene fragments in the stilbenes as well as aldehydes and carboxylated structures take part additionally in the adsorption interaction between stilbenoids and alumina surface.

It is significant that the spectra of adsorbed stilbenoids changed after UV irradiation. The direct photolysis with $\lambda = 280\text{-}305$ nm from mercury-quartz lamp of *trans*-stilbene adsorbed at silica and alumina results in the formation of surface aldehydes and carboxylated structures. Perhaps, irradiation of examined adsorption system leads to the formation of stilbene *cis*-isomers and photodimers that come from a subset of ground-state pairs. Photodimerization of stilbene molecules on oxides surfaces is promoted by inhomogeneous surface loading and slow surface diffusion.

It was revealed by GC-MS technique that the direct photolysis of *trans*-stilbene $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (M/z 180) adsorbed at silica and alumina surfaces results in the formation of benzaldehyde, benzoic acid, diphenyle and cyclic stilbene dimers. The UV irradiation of *trans*-4-methoxystilbene $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (M/z 210) adsorbed on oxides results in the elimination of 4-methoxybenzaldehyde. Some information has been gained by TDMS on the thermo- and photostability of immobilized stilbenes through the investigation of thermodesorption kinetics and the identification of thermodestruction products of stilbenoids adsorbed on silica and alumina.

This work was supported by the Russian Foundation of Basic Research, project no. 06-03-33185.

SORPTION OF A THIAZINONE DRUG DERIVATIVE BY BIOCOMPATIBLE CALCIUM HYDROXYAPATITE

Polunina I.A., Polunin K.E., Dzardanov D.V., Sokolova N.P., Buryak A.K.,
Ulyanov A.V., Zakharov N.A.*

*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia.*

E-mail: polunina@phyche.ac.ru

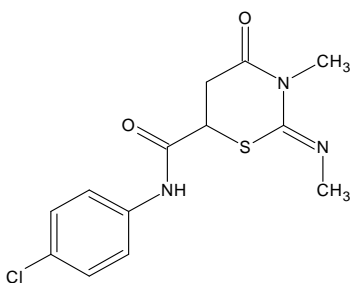
* *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy
of Sciences, 119991 Moscow, Russia*

The adsorption of a 1,3-thiazinone derivative on the calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, was studied by the Fourier-transform infrared (FTIR) diffuse reflectance spectroscopy and gas-chromatography – mass-spectrometry (GC-MS).

Interfacial interactions in biological systems are still poorly

understood because the processes involved are rather complicated and experimental results are difficult to interpret. Such studies are, however, of immense importance in the search for and synthesis of efficient drugs.

The use of calcium-phosphate-based biocompatible materials close in composition to the inorganic component of bone tissue contributes to the creation of favorable conditions for the reparative functions of bone tissue. A serious problem related to the biocompatibility of materials is the creation of implants that would ensure the delivery and *in situ* release of a therapeutic agent with osteoinductive and anti-inflammatory effects. The search for the medicinal preparations and the study of their interactions with calcium hydroxyapatite is of key importance in creating next-generation biocompatible materials.



Some derivatives of thiazinone were found to exhibit considerable bioactivity. A functional derivative of 1,3-thiazinone (5,6-dihydro-2-methylimino-3-methyl-1,3-thiazine-4-on-6-carboxylic acid-4-chloroanilide) was synthesized, which was expected to combine anti-inflammatory and antiosteoporotic effects. Its pharmacological activity was analyzed using computer simulation. It was established with a high degree of likelihood that thiazinone will stimulate bone tissue growth and favor calcium accumulation in native bone and that it is a potential antiosteoporotic agent.

One possible mechanism of antiosteoporotic effects involves interaction (adsorption) with bone tissue. *In vitro* interaction between a drug and bone tissue can be modeled by examining 1,3-thiazinone adsorption by calcium hydroxyapatite surface.

Biocompatible calcium hydroxyapatite was prepared by the alkoxide method ($S_{\text{BET}} = 18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). It was dehydrated at 500°C to remove physically adsorbed water. The IR absorption spectra of samples are characteristic of stoichiometric $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. The calcium hydroxyapatite was loaded to the desired surface coverage by adsorbing 1,3-thiazinone onto the surface from acetone stock solution and removing the solvent at 50°C . The surface concentration of 1,3-thiazinone was 5 mg g^{-1} .

The interaction between 1,3-thiazinone and calcium hydroxyapatite was studied by the Fourier-transform infrared (FTIR) diffuse reflectance spectroscopy. The carboxyl groups of 1,3-thiazinone are responsible for three absorption bands, those at 1700, 1677, and 1652 cm^{-1} . The

absorptions at 1702 and 1652 cm^{-1} are assignable to two carboxyl groups, and the 1677 cm^{-1} band seems to arise from vibrations of the CN group.

In interpreting the above results in terms of the interaction between 1,3-thiazinone and calcium hydroxyapatite surface, it is tempting to assume that adsorption is accompanied by a distortion of the thiazinone molecules, which increases its planarity, thereby giving rise to an electron-density redistribution, a shift in the tautomeric equilibrium in the system, and the formation of new surface structures. These changes may eventually have an adverse influence on the therapeutic effect of 1,3-thiazinone. Our IR spectroscopic data suggest, however, that the structure of the 1,3-thiazinone molecules adsorbed on calcium hydroxyapatite remains unchanged. Adsorption on the surface has an insignificant effect on the IR absorption spectrum of 1,3-thiazinone. A slight distortion of the carboxyl group can be seen in the range 1652-1656 cm^{-1} .

The difference IR absorption spectrum and the IR diffuse reflectance spectra of calcium hydroxyapatite before and after thiazinone adsorption also indicate that adsorption has an insignificant effect on the structure of 1,3-thiazinone molecules.

It was revealed by GC-MS that only 1,3-thiazinone molecules desorb from modified hydroxyapatite surface and there are no any surface compounds and new desorption products. Some information has been gained by thermal desorption mass spectrometry technique (TDMS) on the thermo- and photostability of adsorbed thiazinone through the investigation of thermodesorption kinetics.

Thus, we conclude that the structure of the 1,3-thiazinone molecules adsorbed on calcium hydroxyapatite surface remains unchanged. This suggests that the 1,3-thiazinone adsorbed on calcium hydroxyapatite retains its therapeutic activity and that the adsorption products can be used to produce new, combined implant materials.

This work was supported by the Russian Foundation of Basic Research, project no. 06-03-33185.

ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВЫХОДНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Т.А. Кулькова, А.В. Ларин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина

Российской академии наук,

119991, Москва, Ленинский пр., 31. E-mail: larin@phycr.ac.ru

Dynamics of adsorption in a wide interval of change of breakthrough concentrations on an example of adsorption of phenol from solutions on microporous carbon adsorbents is lead. It is shown, that the breakthrough curves defining character of increase of concentration of solutions of adsorbed substances behind an adsorbent layer in time, have known S-form, and in the field of small concentration it is revealed exponential increase of solute concentration from time.

Динамика адсорбции паров веществ изучена достаточно подробно в широком интервале изменения концентрации вещества на выходе из неподвижного слоя адсорбента. В [1] определены закономерности динамики адсорбции, включая область малых концентраций, где обнаружено экспоненциальное нарастание концентрации от времени. Закономерности динамики адсорбции веществ из растворов изучены в меньшей степени. Цель работы – исследование динамики адсорбции из растворов в широком интервале изменения концентрации вещества на выходе из неподвижного слоя адсорбента.

Объектом исследования выбрана модельная система фронтальной динамики адсорбции фенола из водного раствора на активированном угле сернисто-калиевой активации СКТ-6А. Выходные кривые измерены для трех фракций активированного угля зернением 0,63-0,8, 0,8 - 1,0 и 1,0-1,25 мм. На вход неподвижного слоя адсорбента подавался раствор фенола с постоянной концентрацией c_0 . На выходе из слоя адсорбента порции водных растворов анализировались на содержание фенола спектрофотометрическим методом. Отдельно измерены изотермы фенола на активированном угле СКТ – 6А, которые совпадают для всех фракций адсорбента и отвечают уравнению изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича.

Выходные кривые, определяющие характер нарастания концентрации растворов адсорбируемых веществ за слоем адсорбента во времени, имеют известную сигмаидальную форму.

В области малых концентраций, где c/c_0 изменяются от 10^{-4} до 10^{-2} впервые для динамики адсорбции из водных растворов обнаружено экспоненциальное нарастание концентрации фенола от времени. Это позволило рассчитать эффективные кинетические коэффициенты согласно теории [1]. Обнаруженное свойство выходной кривой динамики адсорбции из растворов позволяет определять времена выхода малых концентраций адсорбируемого вещества путем экстраполяции экспоненциальной части выходной кривой.

Экспериментальное исследование динамического процесса адсорбции показало, что время выхода концентрации органического вещества зависит от размера частиц АУ (рисунок 1); для фракции с меньшими размерами гранул величина динамической емкости увеличивается.

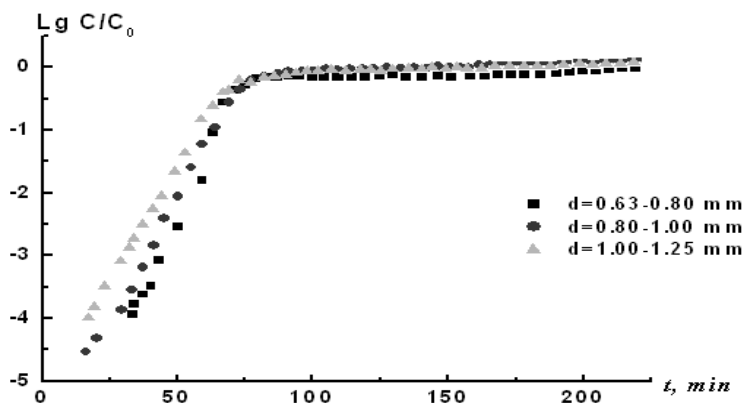


Рисунок 1. Фронтальные кривые адсорбции фенола на СКТ-6А (длина слоя адсорбента 12,5 см).

Полученные величины динамической емкости, рассчитанные по выходным кривым динамики адсорбции, удовлетворительно совпадают с величиной адсорбции, рассчитанной по изотермам адсорбции фенола с использованием констант уравнения Дубинина-Радужкевича. Расхождение расчетных данных не превышает 10 %.

Анализ экспериментальных данных показал возможность применения предлагаемой модельной системы для практических расчетов по определению времени проявления концентрации за слоем адсорбента в широком интервале изменения концентраций.

Список литературы

1. Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С. Исследование динамики адсорбции в широком интервале проскоковых концентраций//Труды Третьей Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции./Под ред. М.М. Дубинина и Л.В. Радужкевича. М.: Наука, 1983. с. 117-123.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТАМИ LEWATIT

И.Д. Трошкина, В.В. Бондарева, Ю. М. Николенко*, В.Г. Курявый*
*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., 9
e-mail: tid@rctu.ru*

**Институт химии Дальневосточного отделения РАН, 690022, г.
Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159,
e-mail: zemskova@ich.dvo.ru*

Palladium sorption from hydrochloric acid solutions by the synthetic resin Lewatit was investigated. The best sorption characteristics of palladium recovery from 0.5 and 1.0 M HCl solutions had ionites Lewatit TP 214, Lewatit K 6367 and Lewatit K 6267. Elution of palladium from chosen ionites by using concentrated HCl was investigated.

НИЗКИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ОБУСЛОВЛИВАЮТ НЕОБХОДИМОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО МЕТОДА.

Целью работы является исследование возможности извлечения палладия из солянокислых растворов комплексообразующими ионитами, а также сильно- и слабоосновными анионитами марки Lewatit (концерн LANXESS Deutschland GmbH).

Эксперименты по сорбции палладия проводили в статических условиях при соотношении фаз сорбента и раствора 1 : 1000 (г : мл). Концентрацию палладия(II) в растворах варьировали от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л.

Основные характеристики ионитов марки Lewatit приведены в табл. 1.

Сорбцию палладия проводили из солянокислых растворов с концентрацией 1,0 моль/л. Коэффициент его распределения уменьшается в ряду сорбентов Lewatit: К 6367 > К 6267 > TP 214 > VP OC 1065 > TP 207 > MP 62 > VC OC 1065.

Изучено влияние соляной кислоты на сорбцию палладия ионитами Lewatit К 6367, К 6267 и TP 214. Показано, что максимальное извлечение палладия наблюдается в интервале концентраций соляной кислоты 0,5-1,0 моль/л, что может быть связано с преимущественной ионообменной сорбцией комплексных анионов палладия $[\text{PdH}_2\text{OCl}_3]^-$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, содержание которых в этой области максимально [1].

Таблица 1.

Характеристики используемых ионитов Lewatit

Марка ионита Lewatit	Тип ионита	Функциональная группа
TR 214	макропористый	тиомочевина
TR 207	макропористый с хелатными группами	иминодиуксусная кислота
VC OC 1065	макропористый слабоосновный	бензиламин
VC OC 1065	макропористый	бензиламин
K 6267	сильноосновный гелеобразный анионит	тип II
K 6367	сильноосновный гелеобразный анионит	тип I
MP 62	Слабоосновный монофункциональный анионит	третичный амин

Изотермы сорбции палладия из солянокислых растворов ионитами Lewatit TR 214, K 6367 и K 6267 имеют линейную форму в диапазоне концентраций палладия от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л. Константы Генри K_r представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Константы Генри, описывающие равновесие сорбции палладия из солянокислых растворов ионитами Lewatit

Марка ионита Lewatit	TR 214	TR 214	K 6367	K 6367	K 6267
[HCl], моль/л	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
$K_r, 10^{-3}$ мл/г	8,01±1,80	10,80±0,40	7,51±0,73	0,97±0,13	10,51±4,71
R^{2*}	0,88	0,98	0,95	0,93	0,94

*- коэффициент корреляции

При кислотности соляной кислоты 0,5 моль/л изотерма сорбции палладия ионитом Lewatit K 6267 имеет выпуклую форму и

описывается уравнением Ленгмюра с константой $(1,50 \pm 0,03) \cdot 10^3$ мл/г с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,92$.

Методом ограниченного объема раствора исследована кинетика сорбции палладия из солянокислых растворов. Эффективный коэффициент диффузии палладия в выбранных ионитах имеет порядок $10^{-12} - 10^{-11}$ м²/с, что может указывать на протекание процесса сорбции палладия во внутридиффузионной области.

В статических условиях изучена десорбция палладия раствором соляной кислоты с концентрацией 7 моль/л при соотношении фаз 1 : 500 (г : мл). Степень десорбции его с ионита Lewatit TP 214, насыщенного из раствора с концентрацией соляной кислоты 1,0 моль/л, не превышает 4,5 %, с анионитов Lewatit 6367 и 6267 составляет 83% и 86%, соответственно.

Таким образом, на основании полученных результатов для извлечения палладия из солянокислых растворов (0,5-1,0 моль/л) выбраны иониты Lewatit TP 214, К 6267, К 6367. Десорбция палладия с ионитов Lewatit К 6267 и К 6367 может быть осуществлена концентрированными растворами соляной кислоты.

Литература:

1. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в растворах: В кн.: Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. –М.: Едиториал УРСС, 2003. -592 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЯ

Железнов В.В., Василевский В.А., Давыдов В.А., Костин В.И.,

Курявый В.Г., Добржанский В.Г., Баринов Н.Н.*

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

**Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,*

г.Владивосток

Золь-гель методом из водных растворов синтезированы наноразмерные оксидные волокна титана. Выявлены условия получения оксидных волокон, сформированных из микрокристаллитов с решеткой рутила или анатаза. Отработаны методы получения оксидных волокон, содержащих смесь оксидов титана, циркония, кремния и церия. Получены волокна допированные золотом и

палладием.

Изучена структура и морфология поверхности с использованием ИК и РАМАН спектроскопии, на сканирующем электронном и атомно-силовом микроскопах. Размеры волокон лежат в пределах: диаметр 250÷1000 нм, длина до 10^5 нм. Размер кристаллитов ≈ 60 нм.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ

Артемьянов А.П., Моргун Н.П., Хабалов В.В.

Дальневосточный государственный университет, 690090, г.

Владивосток, ул. Октябрьская, 27, ИХПЭ ДВГУ.

E-mail: apa111@mail.ru

Adsorption of weak organic electrolytes on modified carbon fibers was investigated. Benzoic acid, phenol and benzylamine were taken as adsorbats. Modification of carbon fiber was carried out by electrochemical oxidation in electrolyte solution in four hours at anodic potentials from 1.0 to 2.0V(NHE). Such treatment leads to covering of carbon surface by acidic oxygen-containing groups. It was shown that modifying in such way carbon fiber is specific adsorbent for weak organic electrolytes. Benzoic acid became having low adsorption and short breakthrough time, while for benzylamine adsorption was much higher and breakthrough time considerably longer. It was explained by interaction of amino- and carboxylic-groups on the surface. Conclusion was made that it is possible to use modified carbon fiber for separation of mixture of the weak organic acid and base on column with obtained carbon adsorbent.

Образцы углеродного волокна, полученные методом электрохимической модификации, находят широкое применение в процессах адсорбции, концентрирования и разделения. Это обусловлено их высокой адсорбционной способностью, легкостью модификации и возможностью регулирования характера модифицированной поверхности [1]. Электрохимическое окисление при различных потенциалах позволяет получать модифицированные образцы с регулируемым составом поверхности и, следовательно, заданными адсорбционными свойствами. В настоящей работе исследована адсорбция слабых органических

электролитов - фенола, бензойной кислоты и бензиламина на углеродном волокнистом сорбенте, модифицированным путем электрохимического окисления.

В качестве углеродного сорбента использовался углеродный волокнистый материал марки: АУВ-Б. Параметры пористой структуры используемого адсорбента: удельная поверхность $700\text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,40\text{ см}^3/\text{г}$, средний радиус пор $0,4\text{ нм}$.

Модификация углеродного волокна проводилась путем электрохимического окисления в течении 4 часов в растворе $0.1\text{N K}_2\text{SO}_4$ с применением стабилизатора тока «СТ-3» при потенциалах 0.8В , 1.3В , 1.6В , относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Модификация УВ путем электрохимического окисления приводит к увеличению количества поверхностных групп кислотного характера [2,3], состав которых аналогичен карбоксильным группам. Это позволяет характеризовать полученный сорбент как волокнистый углеродный сорбент, специфический по отношению к слабым органическим электролитам.

На рис.1 приведены динамические кривые адсорбции на образцах модифицированного УВ. Электрохимическое окисление волокна приводит к тому, что адсорбируемость и объем до проскока бензиламина резко возрастают, а для бензойной кислоты и фенола эти характеристики снижаются. На исходном УВ для тех же веществ не наблюдалось такого резкого различия в объемах до проскока.

Снижение адсорбции на окисленных образцах связано с увеличением конкурирующей адсорбции молекул воды за счет сил электростатического притяжения и образования водородных связей с кислородными группами. Для бензиламина с увеличением потенциала окисления образца наблюдается существенное повышение адсорбции, связанное, скорее всего, с образованием ионных комплексов за счет донорно-акцепторных связей атомов азота с поверхностными карбоксильными группами. Очевидно, что энергия связи в этих комплексах больше энергии связи молекул H_2O с поверхностными группами, и поэтому вода не может конкурировать с молекулами бензиламина при заполнении адсорбционного слоя.

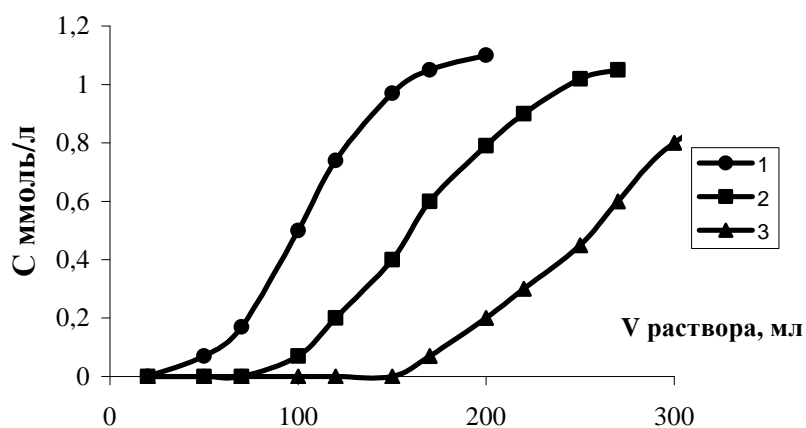
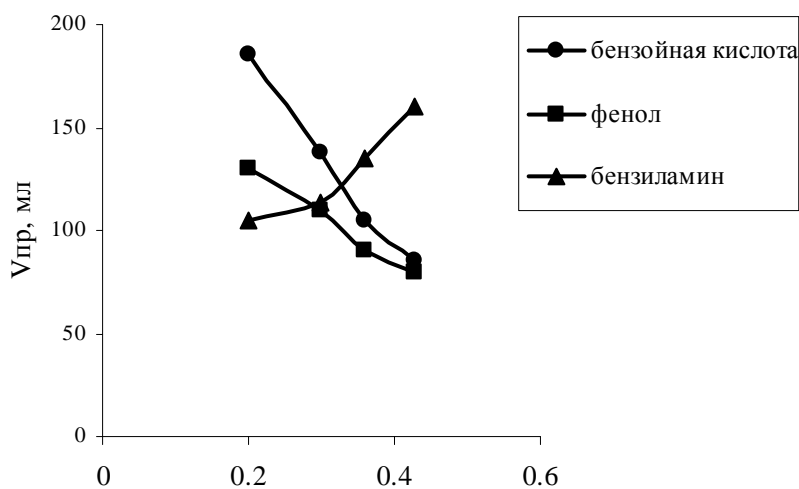


Рис.1 Выходные кривые бензойной кислоты (1), фенола (2), бензиламина (3) на углеродном волокне, окисленном при 1,0 В.

Исследование адсорбции в динамических условиях на колонках с исходным и модифицированным волокном показывает, что разделительная способность волокна возрастает при увеличении степени окисленности и возрастанием хемосорбированного кислорода, входящего в состав поверхностных карбоксильных групп (рис. 2).



Содержание $[O]$ в поверхностных карбоксильных группах, ммоль/г

Рис.2 Зависимость объёма до проскока органических сорбатов от содержания кислорода в поверхностных карбоксильных группах

Таким образом, волокно при окислительном электрохимическом модифицировании приобретает свойства специфического адсорбента по отношению к слабым органическим электролитам. Различная адсорбируемость исследованных органических соединений на

специфическом углеродном адсорбенте позволяет использовать модифицированные углеродные волокна для разделения смесей слабых органических электролитов в динамических условиях.

Варенцев В.К. // Изв. СО АН СССР. -1988. - №17. - С. 94-115.

1. Tanja Karanful. // Wat.Res., 1998.-Vo1.32,№1.-P.154-164.
2. N.V. Beck, S.E. Meech, P.R. Norman, L.A. Pears // Carbon 40 (2002) 531-540.

POLYSTYRENE SORPTION BY TECHNICAL CARBON NANOPARTICLES

Eltekova Nina Alexandrovna, Eltekov Yuri Anatolievich
*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,
Russia, 119991 Moscow, Leninsky pr. 31, E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

Introduction

The study of adsorption equilibrium in polymer solution-highly dispersed porous and nonporous filler systems is of considerable importance for the development of the theory of intermolecular interactions and of practical significance for the development of polymer composition materials [1 - 5].

In present work we studied the adsorption process in polystyrene-methyl ethyl ketone-carbon nanoparticles system with the aim to search out a dependence of the adsorption rate on the molecular mass of the polymer.

Experimental

Three polystyrene standards PS-1 with the weight-average molecular mass $M_w = 8300$ and the polydispersity $u = 1.01$, PS-2 with $M_w = 34\ 000$ and $u = 1.01$, and PS-3 with $M_w = 195\ 000$ and $u = 1.02$ were used as the polymers. The solvent methyl ethyl ketone (MEK) was used without further purification. As a sorbent a technical carbon with specific surface area $S = 65\ \text{m}^2/\text{g}$ was taken. Prior to adsorption tests, adsorbent samples of 0.25 g each were placed into 5-ml adsorption vessels and heated at 480 K for 4 h in a drying oven.

The experimental adsorption value $\Gamma_{l,i}$ was calculated by the expression

$$\Gamma_{l,i} = \frac{(c_o - c_i)V}{m}, \quad (1)$$

where V and m were the volume of the polystyrene solution and the mass of

the adsorbent in the adsorption vessel, c_o and c_i were initial and current polystyrene concentrations in the bulk solution. Changes in concentration of polymer solutions in the adsorption process were determined using a liquid chromatograph with a RI detector (0.1 μl cell volume). The column was packed with 5 μm particles of MPS-250 macroporous glass. The eluent (methyl ethyl ketone) flow rate was 5 $\mu\text{l}/\text{min}$, and the injection sample volume was 10 μl .

Theory

In the derivation of an adsorption kinetics equation, the change of the chemical potential of the adsorbate with time τ is taken as the motive force of the adsorption process[6, 7, 8]:

$$\frac{\partial\mu}{\partial\tau} = -a[(\mu_o + RT \ln \chi_{c_i}) - (\mu^o + RT \ln \chi_{c_{eq}})], \quad (2)$$

where a is the kinetic coefficient; μ_o and μ^o are the current and equilibrium chemical potential values; and c_i and c_{eq} are the current and equilibrium polystyrene concentrations in the bulk solution.

Solving Eq.(2) with the initial conditions $\tau = 0$ and $c_i = c_o$ yields the following expression for c_i :

$$c_i = c_{eq} \exp \left[\ln \left(\frac{c_o}{c_{eq}} \right) \exp(-a\tau_i) \right], \quad (3)$$

From measured current values τ_i and c_i and also c_o and c_{eq} values, we can determine the kinetic coefficient a :

$$a = (\ln A - \ln B)\tau_i^{-1}, \quad (4)$$

where $A = \ln \frac{c_o}{c_{eq}}$ and $B = \ln \frac{c_i}{c_{eq}}$.

$$D_e = 0.0218 \left(\frac{R^2}{\tau_{0.5}} \right), \quad (5)$$

where D_e is the effective diffusion coefficient, R is the average equivalent radius of porous aggregate of carbon nanoparticles and $\tau_{0.5}$ is the time, when the relation $\Gamma_{1,eq} / \Gamma_{1,i} = 0.5$, where $\Gamma_{1,eq}$ is the equilibrium adsorption value.

Results and discussion

In the production of carbon black, primary carbon particles composed of graphite crystallites grow together and settle as aggregates of primary globules grown together. The globules are 20-40 nm in diameter. The aggregates of nanoparticles grown together are represented schematically as spherical structures with the diameter $d_a = 150\text{-}200$ nm. The number of primary particles in the aggregate varies from 50 to 200. In

the synthesis, the aggregates adhere to each other to form large agglomerates with the diameter $d_b = 300-400$ nm [9].

Dependences of the concentration of polystyrene on the time of contact of the polymer solution in MEK with carbon nanoparticles in the coordinates $(c_i - c_{eq}) / (c_o - c_{eq})$, τ are presented in Fig. 1A.

We observed for all investigated polystyrene standards the decreasing of the concentration of the bulk solution slows down at $\tau = 180$ min. Over the first 50 min, the rate of sorption of low-molecular-mass polystyrene (PS-1) is much higher than rates of sorption of the high-molecular-mass polymers. The adsorption of low-molecular-mass polystyrene PS-1 is virtually completed in 4 h, the adsorption of polystyrene PS-2 is a slower process and completed in 5 h, and the adsorption of high-molecular-mass polystyrene PS-3 is even slower and takes > 5 h to be completed.

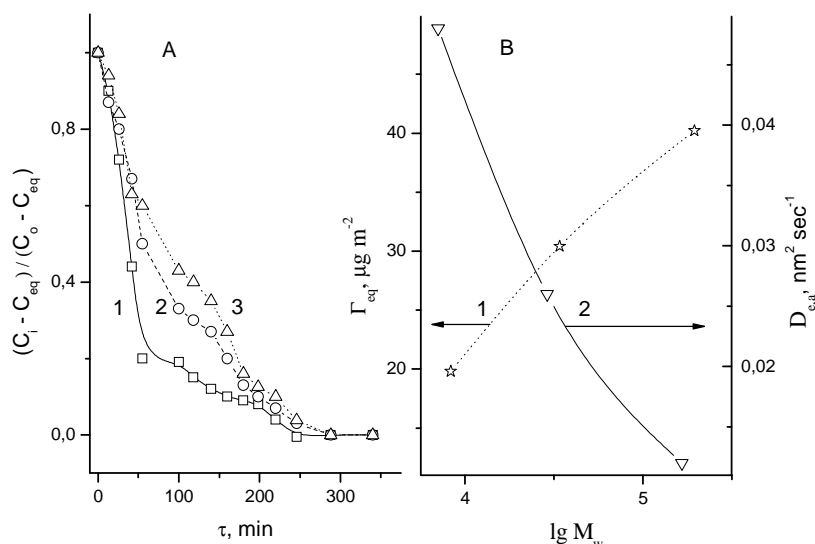


Fig. 1. A - Reduced concentration dependence on τ for the adsorption of polystyrene standards from MEK solutions on technical carbon nanoparticles: PS-1 (1), PS-2 (2) and PS-3 (3). B – The values of Γ_{eq} (1) and $D_{e,a}$ (2) for polystyrene adsorption on the logarithm of polystyrene molecular mass.

As evident from Fig. 1B the adsorption value Γ_{eq} for polystyrene increases with the increasing in polymer molecular mass. At the same time the effective diffusion coefficient decreases with the increasing in polymer molecular mass.

The diffusion of polymer macromolecules from dilute solutions involves four stages. The initial stage is the external diffusion of macromolecules toward the outer surface of agglomerated particles. Next is

the motion of macromolecules in the agglomerate followed by the penetration into channels (fiords) in aggregates. The final stage of the diffusion process is the replacement of solvent molecules on the surface of primary particles by polymer macromolecules, possibly, with a change in their conformation in response to the field of adsorption forces.

Calculated values of the kinetic parameters a and D_e for the adsorption of polystyrenes from MEK solutions on carbon nanoparticles are listed in Table 1.

Table 1. Kinetic parameters for polystyrene adsorption from MEK solutions on carbon nanoparticles, $d_a = 170$ nm, $d_b = 350$ nm

Polymer	M_w	a, min^{-1}	$D_{e,a}, \text{nm}^2 \text{sec}^{-1}$	$D_{e,b}, \text{nm}^2 \text{sec}^{-1}$
PS-1	8300	0.0161	0.048	0.26
PS-2	34000	0.0086	0.026	0.14
PS-3	195000	0.0067	0.012	0.065

It seems that the slower diffusion process occurs by the interaction of polymer macromolecules with aggregates of carbon particles. In this case, the diffusion of large polystyrene molecules (PS-3) between aggregates is slower than the diffusion of smaller polystyrene macromolecules (PS-1, PS-2). For the adsorption of small polystyrene macromolecules (PS-1), the kinetic coefficient is nearly twice as large as that for larger polystyrene macromolecules (PS-2) and (PS-3).

References

1. M. Kawaguchi, S. Yamagiwa, A. Takahashi, T. Kato, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86 1383 (1990).
2. J.C. Dijt, M.A. Cohen Stuart, and G.J. Fleer, *Macromolecules*, 27 3207 (1994).
3. H. Terashima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5252 (2000).
4. Yu.S. Lipatov, V.N. Chornaya, T.T. Todosijchuk, G.Ya. Menzheres, *Polym. Sci. A*, 47, 456 (2005).
5. M.Al-Ghout, M.A.M. Khraishah, M.N.M. Ahmad, S.Allen, *J. Colloid Interface Sci.* 287, 6 (2005).
6. A.M. Stadnik, Yu.A. Eltekov, *Zh. Fiz. Khim.* 51 (1), 228 (1977).
7. N.A. Eltekova, Yu.A. Eltekov, *Russ. J. Phys. Chem. A* 81, 602 (2007).
8. A.Yu. Eltekov, N.A. Eltekova, V.I. Roldugin, *Colloid. J.*, 69, 248 (2007).
9. V.F. Surovikin, L.G. Pjanova, L.S. Luzianina, *Ross. Khim. Zh.*, 51, 159 (2007) [in Russian].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АГРЕССИВНЫХ СРЕД С ТВЕРДЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Еренков О.Ю.

Тихоокеанский государственный университет, 680035, г.

Хабаровск, Тихоокеанская, 136

e-mail: erenkov@list.ru

The analysis of phenomena taking place when polymers interact with aggressive mediums has been made. The chemo-mechanical methods of polymers processing has been designed. The hart of the methods are to change materials properties by preliminary chemical processing of a surface layer in order to make subsequent machining with a cutting tool easier. The design methodology of some diffusion parameters with the interaction of solid polymers and an aggressive medium is provided.

При взаимодействии полимеров с агрессивными средами может протекать ряд физических и химических процессов, из которых наиболее важным является диффузия агрессивной среды в объеме полимера.

Процесс диффузии сопровождается адсорбционным действием среды сущность которого сводится к двум эффектам – внешнему (энергетическому) и внутреннему (механическому). Внутренний адсорбционный эффект возникает в результате адсорбции поверхностно – активных веществ на поверхности дефектов внутри твердого тела, что обеспечивает затруднение смыкания трещин внутреннее вытравливание, углубление и расширение дефектов, следствием чего является снижение прочности и хрупкость материала. Внешний эффект вызывается адсорбцией активной среды на внешней поверхности твердого тела, что приводит к снижению предела текучести и коэффициента упрочнения. Характеристики пластической деформации, сопротивление ползучести, усталостная прочность и внутреннее трение твердых тел значительно изменяются в зависимости от состояния поверхности. Уменьшение в результате адсорбции поверхностной энергии на границе «тело – среда» облегчает процесс зарождения и развития трещин разрушения, что является причиной снижения прочности материала. Данное явление успешно проявляется при использовании в качестве агрессивной среды ПАВ [1].

Влияние ПАВ на прочность, твердость и деформируемость

напряженных тел было обнаружено и широко исследовалось академиком П.А. Ребиндером. Эффект Ребиндера, т.е. уменьшение прочности под влиянием адсорбционного воздействия ПАВ, обнаружен для многих твердых тел, в том числе и для полимеров [1,2,3].

В оборудовании химических и нефтегазовых производств широко используются детали и изделия из полимерных материалов. При этом для обеспечения требуемой точности размеров и высокого качества обработанной поверхности широко применяется механическая обработка заготовок. В настоящее время разработаны и запатентованы [4,5] новые способы механической обработки полимерных материалов на основе предварительного воздействия агрессивной средой на материал.

Сущность упомянутых способов заключается в направленном изменении свойств обрабатываемого материала, путем предварительной химической обработки поверхностного слоя, с целью снижения сопротивления разрушению поверхностного слоя заготовки в зоне резания при последующем взаимодействии его с режущим инструментом.

Процесс механической обработки резанием полимерных материалов можно рассматривать как разновидность процесса разрушения под действием магистральной трещины с образованием двух новых поверхностей – обработанная поверхность после резания и поверхность стружки. Следовательно, следует ожидать, что адсорбция ПАВ, уменьшая работу, необходимую для образования новых поверхностей, снижает сопротивление резанию, способствует разрыхлению поверхностных слоев. Происходит образование зоны предразрушения, наличие которой облегчает процесс деформирования срезаемого слоя материала, что является предпосылкой повышения производительности процесса и качества обработанной резанием поверхности [3].

Целесообразно проводить предварительную обработку полимеров агрессивной средой таким образом, что бы обеспечить растрескивание или разрыхление поверхностного слоя на требуемую глубину, однако сделать это невозможно без проведения многочисленных и продолжительных экспериментальных исследований. В связи с этим представляет научный и практический интерес получения математических зависимостей для расчета диффузионных параметров взаимодействия агрессивной среды с полимерными материалами - времени обработки средой и глубины обработанного слоя материала.

Установлено [1,2], что полимерные материалы имеют внутренние и поверхностные микродефекты, обусловленные технологическими процессами их производства. При действии среды микродефекты развиваются в макродефекты, например макротрещины. Поверхностные дефекты в случае воздействия среды являются более опасными, чем внутренние, в которые среда в начальный период обработки не проникает. Таким образом, время обработки материалов средой можно выразить как

$$\tau_{об} = \tau_x + \tau_D, \quad (1)$$

где τ_x - время проникновения жидкости к вершинам суб- и микротрещин;

τ_D - время диффузии растворителя (ПАВ) с поверхности микротрещин в микрообъем материала.

Время проникновения среды τ_x определяется скоростью движения вязкой смачивающей жидкости внутри микротрещины. Рассмотрим движение жидкости в модели трещины – щели. Очень малые поперечные сечения щели дают основание рассматривать движение вязкой жидкости в ней как плоский гидродинамический поток. Ускорения в таком потоке отсутствуют, а скорость пропорциональна первой степени градиента давления, т.е.:

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = 0; \quad \frac{\partial v_y}{\partial t} = 0; \quad v_x = k \frac{\partial P}{\partial x}; \quad v_y = k \frac{\partial P}{\partial y}.$$

Сумма сил, действующих в таком потоке, равна нулю. Определим силы, действующие на элемент жидкости $l_x l_y l_z$ в щели. Сила, возникающая в результате разности удельной поверхностной энергии жидкости и твердого тела, характеризуется давлением растекания (коэффициентом растекания). Действующая в направлении оси X сила равна:

$$F_s = 2S_{тжс} l_y,$$

где $S_{тжс}$ - коэффициент растекания является термодинамическим параметром системы жидкость-твердое тело и выражается как

$$S_{тжс} = \gamma_{тг} - (\gamma_{жг} - \gamma_{тж}).$$

Сила капиллярного давления, возникающая в трещине:

$$F\gamma_x = h_z l_y \frac{2\gamma_{жг}}{h_z/2} = 4\gamma_{жг} l_y.$$

Сила, определяемая гидростатическим напором столба жидкости высотой H над уровнем трещины, равна:

$$F_{h,x} = \rho g H h_z l_y.$$

Сила вязкого трения для плоского потока

$$F_{\eta_x} = -2\eta \frac{dv_x}{dh_z} l_x l_y.$$

Сила тяжести, действующая на элемент объема $V = h_z l_x l_y$ с плотностью ρ :

$$F_{тяж} = mg = V\rho g = h_z l_x l_y \rho g.$$

Составим выражение для суммы всех действующих сил:

$$\sum F = l_y \left[2S_{ТЖ} + 4\gamma_{ЖГ} + \rho g H h_z - 2\eta \frac{dv_x}{dh_z} l_x + h_z l_x l_y \rho g \right] = 0 \quad (2)$$

Выполнив необходимые преобразования, окончательно получим следующее выражение

$$\tau_x = \frac{l_x^2 \eta}{2h_z} \cdot \frac{1}{\left(S_{ТЖ} + 2\gamma_{ЖГ} + \frac{\rho g (H + l_x) h_z}{4} \right)} \quad (3)$$

Исходным дифференциальным уравнением для диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах, так же как и для других диффузионных процессов, является общеизвестное уравнение Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Для полубесконечного полимерного тела, ограниченного только одной плоскостью при $x=0$, решение уравнения (4) при начальном $C=0$ при $\tau=0$ и граничном условии $C=C_0$ при $x=0$ имеет вид:

$$C_x = C_0 (1 - \operatorname{erf} z), \quad (5)$$

где $\operatorname{erf} z$ – функция ошибок Гаусса;

$$z = \frac{x}{2\sqrt{D\tau_D}} \quad \text{и} \quad \operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy.$$

Представляя решение уравнения (5) можно в виде ряда и произведя ряд преобразований получим следующее выражение

$$\frac{x}{2\sqrt{D\tau_D}} = 1 - \frac{C_x \sqrt{\pi}}{C_0 2} \quad (6)$$

Из уравнения (6) получим выражение для расчета глубины x проникновения диффузанта концентрации C_x за время диффузии τ_D :

$$x = 2\sqrt{D\tau_D} \cdot \left(1 - \frac{\sqrt{\pi C_x}}{2C_0} \right) = \sqrt{\tau_D} \cdot 2\sqrt{D} \cdot \left(1 - \frac{\sqrt{\pi C_x}}{2C_0} \right) \quad \text{или окончательно} \quad (7)$$

$$x = \sqrt{\tau_D} \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{\pi} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{C_x}{C_0} \right) = (\tau_D D \pi)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{C_x}{C_0} \right)$$

В том случае, когда требуется установить продолжительность

обработки τ_D агрессивной средой для достижения требуемого значения глубины x из уравнения (6) можно вывести следующую зависимость:

$$\tau_D = \frac{x^2}{D\pi \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{C_x}{C_0} \right)} \quad (8)$$

Таким образом, на основании довода о дефектности структуры полимерных материалов и рассматривая движение вязкой жидкости в трещине – щели как плоский гидродинамический поток по результатам моделирования получены математические выражения для расчета диффузионных параметров взаимодействия агрессивной среды с полимерными материалами - времени обработки средой и глубины обработанного слоя материала.

Список литературы

1. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980. 248 с.
2. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под воздействием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. 229 с.
3. Подураев В.Н. Технология физико – химических методов обработки. М.: Машиностроение, 1985. 264 с.
4. Еренков О.Ю. Химико-механический подход к обработке полимерных материалов резанием// Вестник машиностроения. 2007. №9. С. 40-43.
5. Еренков О.Ю. Способ обработки деталей из пластмасс/ Патент № 2203183 от 27.04.2003.

STUDY OF THE URANIUM AND THORIUM SORPTION FROM SOLUTIONS ON VARIOUS ION EXCHANGE MATERIALS

N.A.Nekrasova¹⁾, V.V.Milyutin¹⁾, E.A.Kozlitin¹⁾, V.M.Gelis¹⁾,
M.V.Logunov²⁾

¹⁾*Frumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow*

²⁾*Production Association Mayak, Oziersk*
nnekrassova@rambler.ru

In this study the sorption of uranium and thorium from nitrate media

have been investigated on a number of domestic and foreign made ion exchange resins. As the objects for the study we have chosen cationites and amphoterites containing sulfonic groups, carboxylic, phosphonic, and iminogroups as well as the phosphine-oxide based solid state extracting agents.

Sorption characteristics of the resins under study were determined in batch and flow conditions. Sorption of thorium was investigated from the simulated solutions solution of the following composition: Th – 1-3 g/L, HNO₃ – 1-7 mole/L, and the sorption of uranium was studied from the solution of the following composition: UO₂²⁺ – 0.2 g/L (by uranium), HNO₃ – 1-3 mole/L.

Results of the comparative studies showed the Purolite® S-957 cationite containing both phosphonic and sulfonic functional groups to possess the best sorption characteristics with respect to thorium and uranium. Batch ion exchange capacity of the sorbent by thorium and uranium from the solution containing 3 mole/L HNO₃ amounted 100 and 130 mg/cm³, respectively. In the flow runs the dynamic ion exchange capacity value for S-957 by thorium and uranium from 3 mole/L HNO₃ solution appeared to be equal to 60 and 180 mg/cm³, respectively.

The possibility of stripping the adsorbed ions from the solid resin phase has been studied. It has been shown that the almost complete desorption of uranium and thorium occurred in 8-15 bed volumes of 0.5 mole/L sodium carbonate solution.

The S-957 radiation stability studies showed the radiation stability value to be sufficiently high for the resin to be employed in the multi-cycle mode of operation.

Thus the performed studies allowed to make the comparative evaluation of the sorption properties of different ion exchange resin classes with respect to thorium and uranium ions as well as to determine the optimum conditions of the said ions sorption and adsorbed ions stripping for the Purolite® S-957 cationite.

SORPTION METHODS FOR THE RECOVERY OF CESIUM RADIONUCLIDES FROM HIGH SALT-BEARING SOLUTIONS

S.V.Mikheev, V.V.Milyutin, V.M. Gelis, E.A.Kozlitin
*Frumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the
Russian Academy of Sciences, Moscow*
vmilyutin@mail.ru

The recovery of radionuclides from high salt bearing solutions is the most complex task of the liquid radioactive waste (LRW) processing. Cube residue solutions of the NPP with the salt bearing as high as 300-500 g/L and the gross activity of $10^5 - 10^6$ Bq/L belong to the above mentioned waste type. The major part of the cube residue radioactivity (95-98%) is contributed by $^{134,137}\text{Cs}$ radionuclides. Therefore, the removal of long-lived cesium radionuclides present one of the most actual issues in the cube residue processing.

In this paper the experimental results of the studies are given for the sorption of cesium microamounts on various ferrocyanide sorbent types from the high salt-bearing simulated cube residue solution of the PWR equipped NPP. Chemical composition of the solution was as follows: NaNO_3 -300 g/L, KNO_3 – 41.5 g/L, pH-8-11; specific activity of ^{137}Cs radionuclide in the feed was about 10^5 Bq/L. Experiments were conducted both in batch and flow modes. In the batch experiments we determined the distribution coefficient value (K_d) of ^{137}Cs , and in the flow runs we measured the emerging solution volume per unit volume of the sorbent bed loaded into the column until the 1% breakthrough of ^{137}Cs through the column (V_{br}) has occurred.

The following ferrocyanide sorbents were chosen as the objects for the study:

- FNS – the granulated sorbent based on nickel ferrocyanide deposited onto the modified silica gel carrier by the sorption technique, the content of nickel ferrocyanide being of 7-8% by mass;
- FNAO - the granulated sorbent based on nickel ferrocyanide deposited onto the active alumina carrier by the sorption technique, the content of nickel ferrocyanide being of 9-11% by mass;
- FS-2 – the granulated sorbent synthesized by means of co-precipitating silicic acid with copper ferrocyanide, the content of copper ferrocyanide being of 45-50% by mass;
- Termoxyd-35 – the spheric-shaped granulated sorbent based on nickel ferrocyanide supported by the inorganic zirconia carrier, the content of nickel ferrocyanide being of 32-36% by mass.

The above-mentioned sorbents were used to study the effect of pH of the simulated solution on the ^{137}Cs K_d value within the range of pH of 8-12. The results obtained show the sorbents studied to differ greatly in their behavior in alkaline media from one another. When adsorbing cesium on FS-2 and FNAO, the ^{137}Cs K_d values remain practically the same up to the pH of ~ 11.0 . At the higher pH values the sorption of cesium abruptly decreases. When using the FNS sorbent within the range of pH of 8.5-10.1, certain increase in the K_d value was observed, which

was probably attributed to the activation of the silica gel surface in alkaline media. At the more elevated pH values the sorption of cesium on FNA sorbent is sharply declined. Sorption of cesium on Termoxyde-35 sorbent gradually diminishes with the increase in the pH of the simulated feed. The observed differences in the behavior of various sorbents are probably connected with different stability of those in alkaline solutions. The sorbents obtained by co-precipitating silicic acid with the transition metal ferrocyanide, FS-2 sorbent in particular, possess the highest stability in alkaline medium, as well as FNAO sorbent obtained by depositing the nickel ferrocyanide coating onto the active alumina surface.

Table

The volume of the emerging solution until the 1% ¹³⁷Cs breakthrough (V_{br}) has occurred

Sorbent	V_{br} , b.v., at the solution pH of the following:		
	8,0	10,0	11,0
FNS	460	850	300
Termoxyd-35	1930	830	650
FS-2	>4500	>2500	1070
FNAO	660	830	490

Results obtained in the flow runs of the sorption of cesium from the simulated solutions with different pH values are given in Table. Results of the flow runs are in good correspondence with the results of the batch experiments. FS-2 sorbent is the most efficient for decontaminating cube residues of NPP from cesium radionuclides in the flow mode. At the pH of 8 the sorbent provides the effective decontamination of as much as 4500 bed volumes of the solution, and at the pH of 10 – not less than 2500 bed volumes. At the pH of 11 the efficiency of cesium sorption is considerably reduced. The cesium decontamination factor on FS-2 sorbent within the entire investigated pH range amounted about 1000.

Thus, the performed studies showed that the sorbents obtained by means of co-precipitating silicic acid with the transition metal ferrocyanide, particularly FS-2 sorbent, are the most efficient for the removal of cesium from high salt-bearing solutions. At the pH value above 11 the sorption efficiency is drastically declined for all ferrocyanide-based sorbent types.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ МЕБЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Новикова Л.А., Бельчинская Л.И.

*Воронежская государственная лесотехническая академия
394613, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8, chem@vglta.vrn.ru*

Актуальной задачей деревообрабатывающей промышленности является очистка отходов производства от экотоксикантов и их утилизация, что обеспечивает экологизацию промышленного предприятия. Ранее для адсорбции техногенных загрязнителей из воздушной и водной сред нами использовались глинистые минералы [1]. Применение адсорбционного способа на мебельных предприятиях эффективно для очистки предварительно отделенной надсмольной фракции сточных вод, при этом тяжелая эмульсионная фракция, содержащая до 40% карбамидоформальдегидной смолы (КФС) не утилизируется и служит источником загрязнения окружающей среды. В данной работе рассматривается возможность карбонизации тяжелой эмульсионной фракции сточных вод, содержащих токсичный мономер формальдегид, с целью использования полученных углей в качестве адсорбентов ксенобиотиков.

Карбонизация отходов КФС проводилась при 800°C в течении 30 мин. Полученные образцы измельчались и отсеивались на фракции 200-315 мкм. Для определения степени гидрофобности поверхности углей исследована конкурентная адсорбция толуола и воды из газовой фазы при 55°C на образцах стандартного активного угля (Siral 20, Germany) и углях на основе карбамидоформальдегидной смолы (У-КФ), являющейся отходом деревообрабатывающего производства. Определены адсорбционные характеристики исследуемых углей в растворах уксусной кислоты.

На рис. 1а и 1б представлены выходные кривые адсорбции толуола и воды, полученные хроматографическим методом.

Данные рис. 1 свидетельствуют о преимущественной адсорбции толуола на образцах активированного угля, в то время как угли на основе отходов КФС адсорбируют в первую очередь молекулы воды и не адсорбируют толуол. Отметим, что при определении удельной поверхности исследуемых углей У-КФ обнаружено отсутствие адсорбции азота при 77 К.

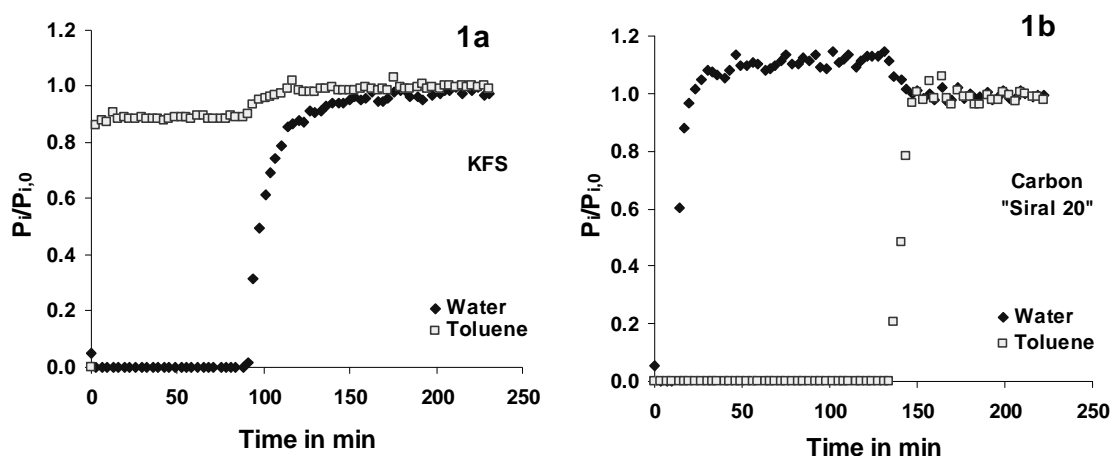


Рис. 1. Выходные кривые конкурентной адсорбции толуола и воды: (1а) уголь на основе КФС; (1б) активированный уголь «Siral 20»

При температурах карбонизации 700-800°C характерно формирование микро- и субмикропористой структуры сорбента [2], вследствие чего карбонизированные сорбенты на основе КФС не адсорбируют молекулы толуола и азота из газовой фазы, что согласуется с данными, полученными в работе [3] для углей на основе поливинилформальа и поливинилового спирта.

Расчет площади поверхностей, ограничиваемых выходными кривыми толуола и воды, позволил определить соответствующие значения адсорбционной емкости (таблица 1).

Таблица 1. Адсорбционная емкость углеродных сорбентов

Адсорбат	Адсорбционная емкость, мг/г	
	Углеродный сорбент У-КФ	Активированный уголь марки Siral 20, Germany
Water	67.5	1.6
Toluene	49.5	449.5

Результаты элементного анализа полученных образцов свидетельствуют о высоком содержании азота, которое близко содержанию углерода. Присутствие в структуре сорбента полярных атомных группировок, содержащих азот, определяет, по-видимому, его гидрофильные свойства.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции уксусной кислоты на исследуемых углеродных сорбентах.

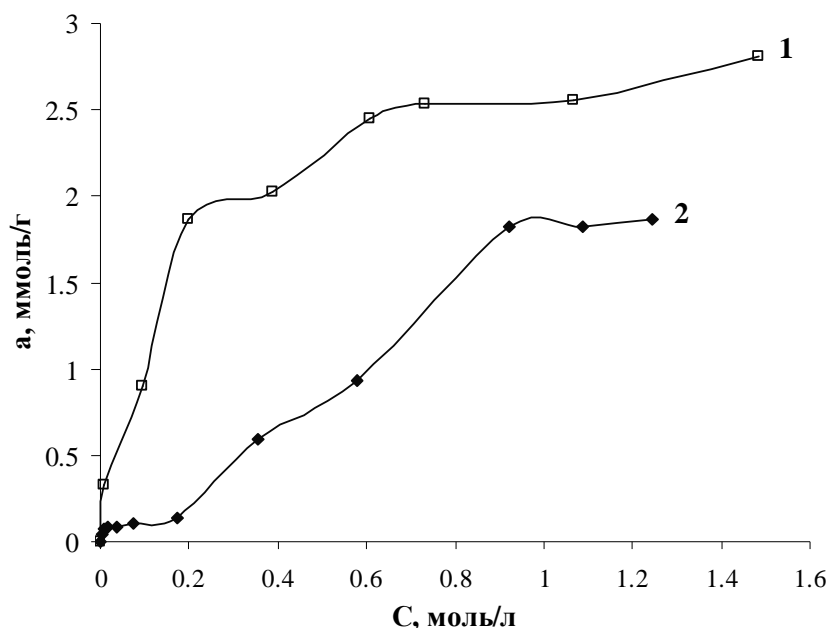


Рис. 2. Изотермы адсорбции уксусной кислоты активированным углем “Siral 20” (1) и углеродным сорбентом У-КФ (2)

Из данных рис. 2 следует, что адсорбция уксусной кислоты на стандартном активированном угле “Siral 20” выше, чем на синтезированных углях У-КФ. Уравнение Фрейндлиха удовлетворительно описывает изотермы адсорбции уксусной кислоты на активированном угле “Siral 20”. Для углеродного сорбента У-КФ изотерма адсорбции имеет ступенчатый вид, свидетельствующий вероятно, о конкурентной адсорбции в двухкомпонентной системе вода-уксусная кислота, которая не подчиняется уравнению Фрейндлиха. Более низкое значение адсорбционной емкости углеродных сорбентов У-КФ можно объяснить отсутствием предварительной активации углеродных сорбентов парами воды, и, следовательно, меньшей доступностью микро и субмикропор для молекул уксусной кислоты.

Литература

1. Бельчинская Л.И. Природозащитные технологии обезвреживания и утилизации отходов мебельных производств. - Воронеж: ВГЛТА, 2002. – 210 с.
2. Исмаилова М.Г., Исмаилова П.Л. Влияние условий карбонизации на формирование пористой структуры активированного угля из хлопкового лигнина // Материалы XI Всероссийского симпозиума

- «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», 16-20 апреля 2007. – С. 48.
3. Волощук А.М., Вартапетян Р.Ш., Красильникова О.К. О механизме адсорбции молекул воды в ультрамикропористых углеродных адсорбентах // X Междунар. конфер. Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии, 24-28 апреля 2006. – С.79.

Работа выполнена по гранту в рамках совместной российско-германской программы «Михаил Ломоносов» в 2006 г.

ВОЗДЕЙСТВИЕ СЛАБОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СОРБЦИЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА МИНЕРАЛАМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И., Жабин А.В.

*Воронежская государственная лесотехническая академия
394613, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8, chem@vglta.vrn.ru*

Возможность активации адсорбционных свойств глинистых минералов рассматривалась в многочисленных литературных источниках [1-3]. Наибольшее распространение получили термический и реагентный способы. В ряде работ [4,5] природные минералы модифицировали с помощью ионизирующего, УФ-излучений, действием медленных электронов, низкотемпературной плазмой. В последнее время появляются публикации [6,7] о значительном воздействии слабого импульсного магнитного поля (ИМП) на механические, физические и физико-химические свойства металлов и полупроводниковых материалов, что вызвало интерес к данному виду воздействия.

Целью работы является определение влияния слабого импульсного магнитного поля на адсорбционные свойства алюмосиликатных минералов.

Объекты исследования – минералы с различными порообразующими компонентами: цеолит (образец №1), в состав которого входит 95 % клиноптилолита, монтмориллонит (образец №2) с содержанием порообразующего компонента (95 %) и минерал, имеющий в составе клиноптилолит (20%) и монтмориллонит (45%) (образец №3).

Образцы перед исследованием адсорбции формальдегида обрабатывали в ИМП. Параметры воздействия: $B = 0,011$ Тл,

продолжительность обработки 30 сек, длительность импульса 30 мкс, форма импульса полусинусоидальная. Определение величины адсорбции (а) проводилось сразу после облучения импульсами, спустя 24, 48, 72, 96, 120 час.

Исследуемые сорбенты обладают собственным набором активных сорбционных центров [1,2], что отражается на емкостной характеристике минералов.

В отсутствие активации наибольшее количество формальдегида поглощает образец №3, затем №1 и №2 (рис.1).

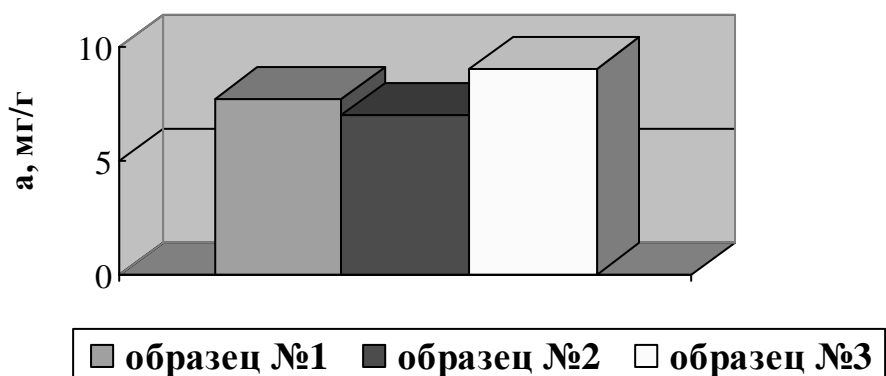


Рисунок 1 Величина адсорбции (а, мг/г) на природных минералах различной структуры

Действие импульсного магнитного поля вызывает увеличение адсорбции формальдегида на всех образцах (рис.2).

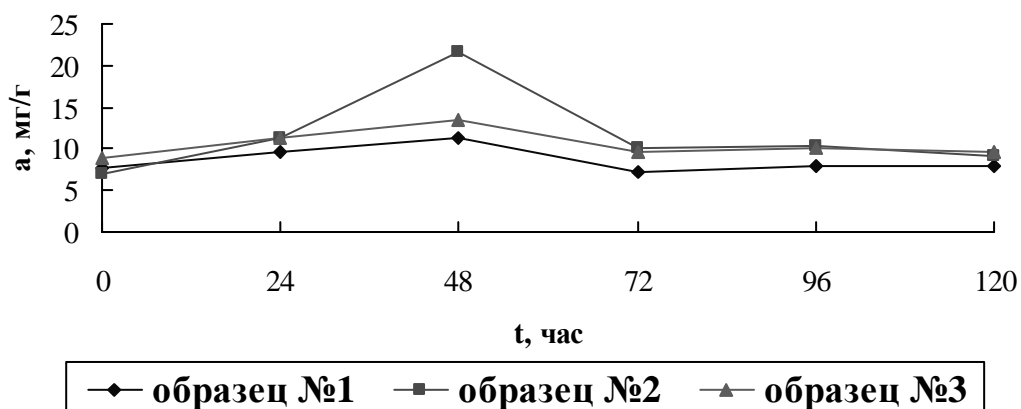


Рисунок 2 Изменение емкости сорбентов в зависимости от времени выдерживания после воздействия ИМП

Установлено, что количество поглощенного формальдегида достигает максимума спустя 48 часов после обработки образцов в ИМП. Затем способность образцов сорбировать формальдегид

снижается (рис.2).

Существенное возрастание адсорбционной емкости на образце №2 (в 3,1 раза) наблюдается через двое суток. Обработка образцов №1 и №3 импульсным магнитным полем не оказывает столь значительного влияния на адсорбционный процесс: отмечается рост адсорбции в 1,5 раза.

Результат воздействия ИМП на минеральные сорбенты можно разделить на две стадии: первая – изменение ориентации дипольных сорбционных центров, способствующая возрастанию сорбции формальдегида. Вторая стадия заключается в релаксации адсорбционной емкости глинистых минералов.

Скорость активации образца №2 резко повышается и практически не изменяется для образцов №1 и №3. Релаксация всех образцов происходит за 72 часа. Скорость релаксации, определенная из зависимости $\ln a - 1/\tau$ (a – величина адсорбции, мг/г; τ – время выдержки образца после действия ИМП), составляет для образца №1 – 56 часов, №3 – 64 часа, №2 – 68 часов.

Таким образом, действие импульсного магнитного поля на сорбцию формальдегида глинистыми минералами не однозначно. Наибольшему влиянию ИМП подвержен монтмориллонит (образец №2), в меньшей степени образец №3, где содержание монтмориллонита снижается до 45 %. Минимальный эффект наблюдается на клиноптилолите (образец №1), где адсорбционные процессы повышаются незначительно.

Литература

- [1] Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.– Киев.: Наукова думка, 1975.– 350 с.
- [2] Цицишвили Г.В. Природные цеолиты. /Цицишвили Г.В, Андроникашвили Т.Г, Киров Г.Н, Филизова Л.Д. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
- [3] Челищев Н.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. / Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
- [4] Абляев Ш.А., Стародубцев С.В. Радиационные эффекты на поверхностях гелей. Ташкент. Из-во Фан, 1974.
- [5] Ерматов С.Е. Радиационно-стимулированные процессы на поверхности неорганических материалов Ташкент. Из-во Фан, 1979. С. 89.
- [6] Постников С.Н. Физические основы обработки материалов и изделий последовательностью импульсов слабого магнитного поля //

Докл. Третьего науч. - техн. семинара с международным участием по технологии финишной обработки АМО – 1987, Варна, октябрь 1987. – София, 1988. – С. 199 – 207.

[7] Герганов А.М. Влияние магнитной обработки на порошковые инструментальные материалы / Обработка импульсным магнитным полем – мат-лы IV науч. техн. семинара с международ. участием – София – Горький, 1989.

ADSORPTION ISOTHERMS CALCULATION IN ACTIVE CARBONS MICROPORES AND VOLUMETRIC SOLUTIONS BY THE METHOD OF HETEROGENEOUS MOLECULAR DYNAMICS

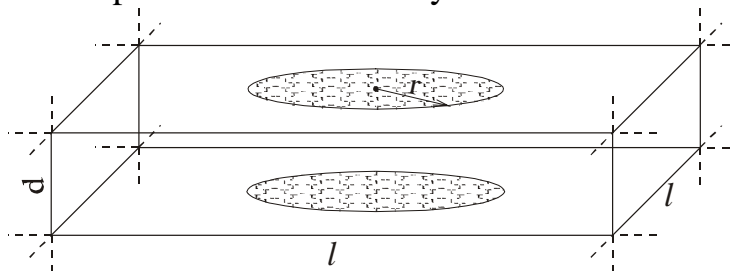
A.M. Tolmachev, K.M. Anuchin*, A.A. Fomkin*, G.O. Khondar.

M. V. Lomonosov Moscow State University,

**A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, E-mail: tolmach@phys.chem.msu.ru*

In calculations by the method of molecular dynamics, applied to adsorption in a model pore the atom-nuclear potential in the form of the universal power field OPLSAA, made more accurate by us applied to account of interactions of atoms in adsorbates molecules with atoms of carbon of a surface of pores has been used. Modeling pore in radius $r = 1.7$ nm and various width of a slit $d = 0.7-1.6$ nm (in view of effective diameters of atoms of carbon $\approx 0.4-1.3$ nm, adsorption the phase — $0.7 \times 10^4 \text{ \AA}^3$), was located in the center of a cell in the form of a parallelepiped $8 \times 8 \times d$ nm with periodic boundary conditions. The space outside actually micropore models a gas phase. Thus, during numerical experiment adsorbate molecules could be both in adsorption (inside of a pore) and in surface (adsorption on a face surface of a pore) and gas phases.

In this system at constant temperature the certain (different) quantity of adsorbates molecules (ethane, propane on the nuxitis, ethanol, benzene, isooctane on the AU-1) was placed and calculation of their trajectories was carried out. In the report are in detail analyzed:



The technique of carrying out of interphase borders and obtaining equilibrium (including limiting) numbers of molecules in phases (m, m_s — an adsorption phase, s. ph. — a surface phase, n, n_s — gas phase). For example in case of ethanol in a 7\AA pore:

N	40	50	60	70	80	90
n, n_s	0,0008	0,0025	0,01	0,015	0,023	0,023
m, m_s	39,9	48,9	55,8	57,0	60,0	60,0
$\pi. \phi.$	0,1	1,1	4,19	12,98	21,98	31,98

The technique of a finding of an active modeling pore width based on volumetric filling micropores theory, providing agreement between calculated and experimental isotherms for one adsorptive at one temperature.

Facility *a priori* calculation of adsorption isotherms on the same active carbon for others adsorbatives in a wide range of temperatures with use of the found active width of a pore.

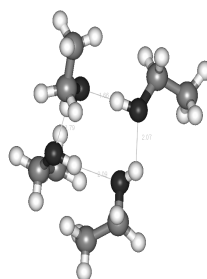
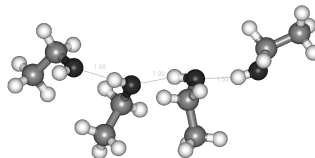
As development of adsorbates and volumetric liquids supramolecular structures analysis based on snapshots, the new method of quantitative characteristics of these structures obtaining, based on the graph method is developed by us. The original computer program for the first time developed by us, allows “to pull out” and remember structures (for example, in case of alcohols the supramolecular structures formed by hydrogen bonds, length less then 2.6\AA), observable in each snapshot to average all data for 500–1000 such snapshots, representing thus the “average” concentrations of supramolecular structures (dimers, trimers, etc.) and then to define concentrations of certain structures in the each associates group. For example, for associates containing 5 alcohol molecules in case of 20, 40, 70 ethanol molecules adsorbed in the 7\AA pore, 120, 160 molecules in the 13\AA pore and 240 molecules of liquid ethanol:

Structures	20	40	70	120	160	240
Cycles	24,66	15,12	4,55	8,28	11,23	4,40
Chains	51,14	65,12	74,59	83,43	77,10	82,61
Derivated cycles	20,55	8,14	11,57	3,75	4,14	3,38
Derivated chains	1,83	8,72	8,06	3,16	6,06	8,53
Double bonds	0,91	1,16	0,83	0,39	0,89	0,41
Triple cycle	0,91	1,74	0,41	0,20	0,59	0,68
Total	100	100	100	100	100	100

and further structural characteristics (bond lengths, bond angles e.t.c. for

any snapshot and «average» on all snapshots) of each structure in each group. For example, for chains and cycles in the ethanol tetramers group:

Bond lengths	Angles HOH
1,88	152,3
1,93	117,0
1.82	144.9
Averages on 500sn.	
1.96	126.43
Bond lengths	Angles HOH
1,79	104,9
1,66	141.7
2,09	131,7
2,07	90,4
Averages on 500sn.	
1.97	95.66



The program can work with any programs used in molecular-dynamic calculations, and carry out the supramolecular structures topological analysis for various substances and solutions in the adsorbed or liquid state. The method can be widespread to the supramolecular structures analysis in the adsorbed and liquid solutions.

А В Т О Р С К И Й У К А З А Т Е Л Ь

Antipin V.A.	213	Ivanov A.V.	233
Anuchin K.M.	314	Kanjana Khunathai.....	221
Babain V.A.	70	Katayev E.A.	202
Babkin V.A.	148, 150	Katsutoshi Inoue	221
Belova V.V.	5, 52, 55	Kaygorodov K.L.	199
Bondareva S.O.	103, 106	Kazakov V.P.	213
Botsan V.	269	Keisuke Ohto.....	221
Bredyuk O.A.	233	Kholkin A.I.	5, 52, 55
Brenno Yu.Yu.	52	Khondar G.O.	314
Bulganina L.P.	217	Khrustalev V.N.	202
Buryak A.K.	283, 285	Kolesnikov G.V.	202
Bychenkov D.V.	111	Korneykov R.I.	259, 261
Chelbina Yu.V.	199	Koropachinskaya N.V.	199
Chernyak M.Yu.	191, 195	Kostanyan A.E.	58
Chiobanu M.	269	Kotlyar S.A.	8
Drogobuzhskaya S.V.	275	Kozlitin E.A.	226, 304, 305
Dubinina L.A.	269	Ksenik T.V.	281
Durga Parajuli	221	Larin A.V.	283
Dzardanov D.V.	285	Logunov M.V.	304
Eltekov Y.A.	296	Lokshin E.P.	259, 261, 263
Elteкова N.A.	296	Loseva O.V.	233
Fleitlikh I.Yu.	41	Lukiyanchuk I.V.	281
Fomkin A.A.	12, 314	Lupashcu T.	269
Gelis V.M.	305	Malkov Yu.A.	148, 150
Gerasimova L.G.	214	Mamykin A.V.	213
Gorbunov A.M.	283	Masamitsu Funaoka	221
Grigorieva N.A.	41	Mashkova S.A.	268
Gulshat A.M.	213	Maslova M.V.	214
Hidetaka Kawakita	221	Medvedeva E.N.	149
Hiroyuki Harada.....	221	Mikheev S.V.	305
Ivanenko V.I.	259, 261, 263	Milyutin V.V.	226, 304, 305
		Murinov Yu.I.	103, 106
		Myasoedov B.F.	70
		Nekrasova N.A.	304
		Nikiforova L.K.	41

Ostroukhova L.A.	148, 150	Zakharov N.A.	285
Pashkov G.L.	41, 42	Zhamskaja N.N.	268
Patrushev V.V.	217	Zhidkov L.L.	52
Patrusheva T.N.	5, 217	Zhidkova T.I.	52
Pavlenko N.I.	41	Авраменко В.А.	4, 16, 229, 241, 245, 250
Pechenyuk S.I.	206	Аликина Е.Н.	154
Perfilev A.V.	281	Анпилогова Г.Р.	147
Petukhova G.A.	269	Антонова Е.В.	272
Polunin K.E.	283, 285	Артемьянов А.П.	293
Polunina I.A.	283, 285	Афзалетдинова Н.Г.	125, 128, 131
Prosina I.M.	58	Баринов Н.Н.	292
Razov V.I.	268	Батуева Т.Д.	122
Reznik A.M.	111, 115	Баулин В.Е.	172, 175
Rodina T.A.	233	Белобелецкая М.В.	150, 154
Semenov S.A.	111, 115	Белова Е.В.	78, 159, 162, 164
Shapkin N.P.	268	Бельчинская Л.И.	308, 310, 311
Shapkina V.Ya.	268	Большиков Ф.А.	272
Shcherbakov V.M.	214	Бондарева В.В.	290
Skobun A.S.	268	Бондарева С.О.	101, 109, 110, 131, 141
Smirnov I.V.	70, 73	Борбат В.Ф.	21, 208, 237
Smirnova M.A.	191, 195	Бояринцев А.В.	86
Sokolova N.P.	283, 285	Братская С.Ю.	16, 229
Tananaev I.G.	70, 202	Бусыгина Н.С.	177
Tarabanko V.E.	191, 195, 199	Василевский В.А.	245, 292
Tolmachev A.M.	314	Ваулина В.Н.	122
Trofimova N.N.	148	Войт А.В.	245, 277
Tsivadze A.Yu.	9, 70	Волков В.П.	212
Ulyanov A.V.	283, 285	Вошкин А.А.	48, 62
Vilkova O.M.	69, 265	Герасимова Л.Г.	252
Vladimirova S.V.	263	Глубоков Ю.М.	37, 177, 195
Voshkin A.A.	55	Глушченко В.Ю.	277
Yakshin V.V.	8, 69, 70, 265	Голоунин А.В.	28, 30
Yakubovich E.N.	263	Горячев Н.А.	150
Yudakov A.A.	281	Громов П.Б.	22, 134, 168

Давыдов В.А.	292	Корпусов Г.В.	115
Данилин Д.И.	78	Костанян А.Е.	48, 62
Данилов Н.А.	115	Костин В.И.	245, 292
Дегтев М.И.	122, 154	Крылов Ю.С.	115
Демин С.В.	43, 45, 66	Кулькова Т.А.	287
Добржанский В.Г.	292	Курбатов Д.И.	120
Добридень С.П.	164	Курбатова Л.Д.	120
Дормидонова А.	94	Курявый В.Г.	277, 290, 292
Дьякова Л.В.	21, 189		
		Ларин А.В.	287
Егорин А.М.	229	Ларионова И.А.	28, 30
Егоров Г.Ф.	78, 159, 162, 164	Логутенко О.А.	93
Емелина Т.Б.	186	Лысенко Н.И.	250
Емельянов В.И.	195		
Епифанова Н.А.	272	Майоров В.Г.	22
Еренков О.Ю.	300, 304	Майоров В.Ю.	241
		Маслова М.В.	252
Жабин А.В.	311	Медков М.А.	37, 41, 150, 154, 164
Железнов В.В.	241, 245, 250, 292	Миронова Е.В.	195
Жилов В.И.	43, 45, 66	Михайленко М.А.	212
		Моргун Н.П.	293
Задорожный П.А.	245	Муждабаева М.А.	134
Земскова Л.А.	266, 277	Мурзин А.	94
Зоц Н.В.	203	Муринов Ю.И.	101, 109, 110, 125, 128, 131, 140, 147
Иванов В.М.	90, 272	Нехорошев Н.Е.	157
		Нечаев А.В.	203
Кадырова Г.И.	134	Николаев А.И.	22, 252
Камачев В.	94	Николенко Ю.М.	277, 290
Карандашев В.К.	172, 175	Никонов А.О.	101
Карасев В.Е.	181, 186	Новикова Л.А.	308
Карасева Э.Т.	181, 186		
Касиков А.Г.	17, 21, 22, 31, 34, 37, 189, 191	Омельчук Р.В.	189
Касикова Н.И.	31		
Кириченко Н.В.	22	Пашков Г.Л.	30, 237
Ковшун А.А.	245	Петрова А.М.	22, 34, 37
Кодин Н.В.	62	Плевака А.В.	266
Копкова Е.К.	134, 168	Полищук А.В.	181, 186
Короткова Г.В.	31	Попова Н.Н.	66

Радушев А.В.....	122	Устинов А.Ю.	245
Рямова Л.М.	131	Фатюшина Е.В.....	142
Сальникова Е.В.....	115	Хабалов В.В.	293
Самойлов Е.Ю.	86	Хисамутдинов Р.А.	140, 141
Сатаров Г.С.	255	Ходосова Н.А.....	311
Сергиенко В.И.	4, 16, 229, 245, 250	Царев С.А.....	229
Сигида Е.А.	218	Цивадзе А.Ю.....	43, 45, 66, 115
Славинский К.А.....	81	Чекмарев А.М.....	266
Смирнов А.В.	78	Чучалина И.В.....	218
Соколова Л.И.	218	Шадрин А.....	94
Сокольницкая Т.А.	250	Шарафутдинов У.З.....	208
Стеблевская Н.И.....	37, 164	Шарипов Р.Х.....	255
Степанов С.И.	81, 86	Шарипов Х.Т.	208, 258
Суслова В.Ю.	266	Шафиков Д.....	94
Суховерхов В.С.	245	Шевелева И.В.	277
Тананаев И.Г.	159, 162, 250	Шестаков С.В.	203
Травкин В.Ф.....	37, 157, 177, 195	Шиндлер А.А.....	237
Трошкина И.Д.....	266, 290	Щелокова Е.А.....	134, 168
Туктарева Т.А.	122	Юдаков А.А.	12, 16, 17
Туранов А.Н.....	172, 175	Юхин Ю.М.....	93, 94
Тхоржницкий Г.П.....	159, 162	Якшин В.В.	43, 45, 66
Тюремнов А.В.....	168		
Удалова Т.А.	93, 94		
Ускова Е.Н.	272		

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ	3
СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ В РАДИОЭКОЛОГИИ	
Сергиенко В.И., Авраменко В.А.....	4
DEVELOPMENT OF SOLVENT EXTRACTION FOR SEPARATION OF SUBSTANCES AND PRODUCTION OF FUNCTIONAL OXIDE MATERIALS	
Kholkin A.I, Patrusheva T.N., Belova V.V.....	5
DESIGN OF SUPRAMOLECULAR EXTRACTANTS FOR METALS RECOVERY AND SEPARATION	
Yakshin V.V., Kotlyar S.A.....	8
EXTRACTION SEPARATION OF ACTINIDE AND RARE EARTH ELEMENTS BY CROWN-ETHERS	
Tsivadze A.Yu.....	9
PHYSICAL ADSORPTION IN ULTRANANOPOROUS ADSORBENTS	
Fomkin A.A.....	12
ОПЫТ РЕАЛИЗАЦИИ ИННОВАЦИОННОГО ПРОЕКТА ПО ПРОИЗВОДСТВУ И ПРИМЕНЕНИЮ ГИДРОФОБНЫХ СОРБЕНТОВ, РАЗРАБОТАННЫХ В ИНСТИТУТЕ ХИМИИ ДВО РАН	
Юдаков А.А.....	12
ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СЫРЬЯ	
Касиков А.Г.....	17
НОВОЕ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА	
Николаев А.И., Майоров В.Г., Кириченко Н.В.....	22
Секция № 1 ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И СИСТЕМЫ В ХИМИИ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ.....	27
ЭКСТРАКЦИЯ ЦИАНИДА ЗОЛОТА СМЕСЬЮ АЛКИЛГУАНИДИНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ	
Голоунин А.В., Ларионова И.А.....	28
НОВАЯ ЭКСТРАКЦИОННАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИОБИЯ ИЗ СОЛЯНО-КИСЛЫХ РАСТВОРОВ	

Касикова Н.И., Касиков А.Г., Короткова Г.В.....	31
ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛОКИСЛОТ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ	
Касиков А.Г., Петрова А.М.	34
ЭКСТРАКЦИЯ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ ИЗ НИТРАТНЫХ И ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ЛИГАНДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ЭКСТРАКТОВ	
Н.И.Стеблевская, М.А.Медков,	37
ZINC EXTRACTION FROM SULFATE MEDIA WITH CYANEX 301 DISSOLVED IN NONANE	
G.L. Pashkov, L.K. Nikiforova, I.Yu. Fleitlikh, N.A. Grigorieva, N.I. Pavlenko.....	41
РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
В.И.Жилов, С.В.Демин, В.В.Якшин, А.Ю.Цивадзе.....	43
РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
С.В.Демин, В.И.Жилов, В.В.Якшин, А.Ю.Цивадзе.....	46
ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ СО СВОБОДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕНТРИФУГ	
А. Е. Костанян, Вошкин А. А.....	48
EXTRACTION OF METALS WITH BINARY EXTRACTANTS BASED ON CYANEX 301	
Zhidkova T.I., Belova V.V., Brenno Yu.Yu., Zhidkov L.L., Kholkin A.I.....	52
BINARY EXTRACTANTS FOR RARE EARTH METALS FROM NITRATE SOLUTIONS	
Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I.	55
CONTROLLED-CYCLE OPERATION – A NEW POSSIBILITY TO IMPROVE COLUMN CHROMATOGRAPHY	
A. E. Kostanyan, and I. M. Prosina.....	58

РАЗРАБОТКА КОЛОННЫХ МИНИ-ЭКСТРАКТОРОВ ДЛЯ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ А. Е. Костанян, Вошкин А. А., Кодин Н.В.	62
ИЗВЛЕЧЕНИЕ АМЕРИЦИЯ(III) СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ ИЗ СЛОЖНЫХ ПО СОСТАВУ РАСТВОРОВ Н.Н.Попова, В.В.Якшин, И.Г.Тананаев, В.И.Жилов, С.В.Демин, А.Ю.Цивадзе	66
SELECTIVE EXTRACTION OF URANIUM ON SOLID CARRIERS FOR DETERMINATION OF ACCOMPANYING TRACE IMPURITIES BY METHOD ICP – OES Vilkova O.M., Yakshin V.V.....	69
EXTRACTION SEPARATION OF CS AND SR BY CROWN- ETHERS IN POLYFLUORIZED SOLVENTS FROM HIGH LEVEL WASTE V.V. Yakshin, I.G. Tananaev, I.V. Smirnov, V.A. Babain, A.Yu. Tsivadze, B.F. Myasoedov	70
ИЗОТЕРМА ЭКСТРАКЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ДИФЕНИЛ (N,N-ДИБУТИЛКАРБАМОИЛМЕТИЛ) ФОСФИНОКСИДОМ А.М. Сафиулина, К.А. Славинский, А.А. Летюшов, С.И. Степанов, И.Г. Тананаев	73
МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАЗИННИТРАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ. Егоров Г.Ф.], Белова Е.В., Данилин Д.И., Смирнов А.В.....	78
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИНЕРГЕТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ И КИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА	81
ХИМИЯ ЭКСТРАКЦИИ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ИЗ КАРБОНАТНО-СУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЯМИ МЕТИЛТРИАЛКИЛАММОНИЯ С.И. Степанов, Е.Ю.Самойлов, А.В.Бояринцев	86
ПРОЦЕССЫ ЭКСТРАКЦИИ В СИНТЕЗЕ ВИСМУТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ Юхин Ю.М., Логутенко О.А., Даминаева Т.В., Афонина Л.И., Удалова Т.А.	90
ЭКСТРАКЦИЯ ВИСМУТА МОНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ Удалова Т.А., Логутенко О.А., Юхин Ю.М.	93
ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ ИЗ МОДЕЛЬНОГО И	

РЕАЛЬНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА РАСТВОРАМИ ТБФ В ХЛАДАГЕНТЕ HCF-134 А. А. Шадрин, В. Камачев, А. Мурзин, Д. Шафигов, А. Дормидонова	94
ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛЛИЯ БИС-АЦИЛИРОВАННЫМ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ Никонов А.О., Бондарева С.О., Муринов Ю.И.	101
EXTRACTION OF NONFERROUS METALS WITH 1, 2- DISUBSTITUTED IMIDAZOLINES Bondareva S. O., Murinov Yu. I.	103
COPPER RECOVERY FROM AMMONIAC SOLUTIONS WITH BIS-ACYLATED PENTAETHYLENENEXAMINE Bondareva S. O., Murinov Yu. I.	106
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ Бондарева С. О., Муринов Ю. И.	109
УДАЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА, МЕДИ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ Бондарева С. О., Муринов Ю. И.	110
SCANDIUM SOLVENT EXTRACTION BY N-(2-HYDROXY-5- NONYLBENZIL)-B-HYDROXYETHYLAMINE (NBEA-1) FROM CHLORIDE SOLUTIONS Vychenkov D.V., Reznik A.M., Semenov S.A.	111
ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В ПРОЦЕССАХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ ИЗ СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ ПРЕДПРИЯТИЙ Цивадзе А.Ю., Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В., Сальникова Е.В.	115
СОВМЕСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ(V) И ВАНАДИЯ(IV) ОДНИМ ЭКСТРАГЕНТОМ Курбатова Л.Д., Курбатов Д.И.	120
N',N'-ДИАЛКИЛ (C4 – C8) ГИДРАЗИДЫ 2- ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ(VII) И МОЛИБДЕНА(VI) Т.Д. Батуева, М.И. Дегтев, А. В. Радусhev, Т.А. Туктарева, В.Н. Ваулина	122
ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) S.N- СОДЕРЖАЩИМ ЭКСТРАГЕНТОМ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	

Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И.....	125
ЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ(III) ДИГЕКСИЛСУЛЬФОКСИДОМ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	
Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И.....	128
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА ЭКСТРАКЦИЮ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) ПРОИЗВОДНЫМ БИСАЦИЛИРОВАННОГО ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА	
Афзалетдинова Н.Г., Рямова Л.М., Муринов Ю.И., Бондарева С.О.....	131
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ КАК НЕВОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ В СОЛЬВОМЕТАЛЛУРГИИ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ	
Копкова Е.К., Муждабаева М.А., Щелокова Е.А., Громов П.Б., Кадырова Г.И.....	134
ЭКСТРАКЦИЯ РЕНИЯ(VII) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ 1-2(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)-ПРОПИЛ-1,3- ДИОКСОЛАН-2-ИЛ-МЕТИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ	
Хисамутдинов Р. А., Муринов Ю. И.	140
ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫМИ ИМИДАЗОЛИНАМИ	
Хисамутдинов Р. А., Бондарева С. О.....	141
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ТРИГИДРОДОДЕКАФТОРГЕПТАНОЛА И РАСТВОРИМОСТИ В ВОДЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО- МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЦЕЛЬЮ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЕГО В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКЦИИ КРАУН-ЭФИРАМИ	
Фатюшина Е.В.	142
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ(III) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ 1-2(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)- ПРОПИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-2-ИЛ-МЕТИЛ-1Н-1,2,4- ТРИАЗОЛОМ	
Анпилогова Г. Р., Муринов Ю. И.	146
THE EXTRACTION OF THE LARCH BIOMASS BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES BY SOLVENT BINARY SYSTEMS	
Babkin V.A., Trofimova N.N., Malkov Yu.A., Ostroukhova	

L.A., Medvedeva E.N.....	148
ЭКСТРАКЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ И ТИОЦИАНАТНЫХ РАСТВОРОВ	
Белобелецкая М.В., Медков М.А., Горячев Н.А.	150
ПРИМЕНЕНИЕ НЕТРАДИЦИОННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Аликина Е.Н., Дегтев М.И.....	154
ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ	
Нехорошев Н.Е., Травкин В.Ф.	157
РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАЗИННИТРАТА В ВОДНОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ. 1. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ.	
Егоров Г.Ф., Белова Е.В., Тхоржницкий Г.П., Тананаев И.Г.	159
РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАЗИННИТРАТА В ВОДНОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ. 2. КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ.	
Егоров Г.Ф., Белова Е.В., Тхоржницкий Г.П., Тананаев И.Г.	162
ЭКСТРАКЦИЯ ЕВРОПИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ	
Н.И.Стеблевская, М.А.Медков, Добридень С.П.	164
ЭКСТРАКЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ОКТАНОЛАМИ И ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА	
Тюремнов А.В., Громов П.Б., Копкова Е.К., Щелокова Е.А.	168
ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ И СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ	
Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е.	172
ЭКСТРАКЦИОННОЕ И СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СТРОНЦИЯ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОДАНДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ	
Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е.	175
ЭКСТРАКЦИЯ ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ СМЕСЯМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	

Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф., Бусыгина Н.С.	177
ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ	
ПЕРЕНОС ПРОТОНА В ОФЛОКСАЦИНЕ	
А.В. Полищук, Э.Т. Карасева, В.Е. Карасев	181
ЭКСИМЕРООБРАЗОВАНИЕ ФТОРХИНОЛОНОВ В	
РАСТВОРАХ	
А.В. Полищук, Э.Т. Карасева, Т.Б. Емелина, В.Е. Карасев	186
ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА МЕТОДОМ	
ЭКСТРАКЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ	
Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Омельчук Р.В.	189
APPLICATION OF EXTRACTION FOR INCREASING THE	
SELECTIVITY AND EFFICIENCY OF THE	
CARBOHYDRATE ACID-CATALYZED CONVERSION TO	
LEVULINIC ACID	
Smirnova M. A., Tarabanko V. E., Chernyak M. Yu.	191
ВЫДЕЛЕНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ МЫШЬЯКА ПРИ	
ПЕРЕРАБОТКЕ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ	
Травкин В.Ф., Глубоков Ю.М., Миронова Е.В., Емельянов	
В.И.	195
VANILLIN EXTRACTION WITH TRIBUTYL PHOSPHATE	
AND ALCOHOLS AND ITS STRIPPING WITH SODIUM	
HYDROSULFITE	
Tarabanko V. E., Chelbina Yu. V., Koropachinskaya N. V.,	
Kaygorodov K. L.	199
THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF ReO₄-	
AND TcO₄- ANION COMPLEXATION BY NEUTRAL	
MACROCYCLIC RECEPTORS	
G. V. Kolesnikov, I.G. Tananaev, V.N. Khrustalev, E.A.	
Katayev	202
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТМЫВКИ ГИДРООКИСИ	
ТАНТАЛА В НЕПРЕРЫВНОМ, ПРОТИВОТОЧНОМ	
РЕЖИМЕ НА ПУЛЬСАЦИОННОЙ КОЛОННЕ	
Зоц Н.В., Нечаев А.В., Шестаков С.В.	203
Секция № 2 СОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ И МЕТОДЫ В	
ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ	
ЭЛЕМЕНТОВ.	
	205
SORPTION-HYDROLYTICAL EXTRACTION OF NOBLE	
METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING	
OXHYDROXIDE HYDROGELS	
Pechenyuk S. I.	206

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ БИОМАССЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧВАНИЯ Шарафутдинов У.З., Шарипов Х.Т., Борбат В.Ф.....	208
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО СОРБЕНТА Волков В.П., Михайленко М.А.	212
NEW TYPE OF URANIUM SORPTION ON THE GLASS SURFACE AT ITS DETERMINATION FROM NANO- UP TO FEMTOMOLAR QUANTITIES BY A CHEMILUMINESCENT METHOD. V. P. Kazakov, G. A. Masyagutova, A. V. Mamykin, V. A. Antipin.	213
TECHNOLOGY AND APPLICATION OF COMPOSITE ION- EXCHANGER ON TITANIUM-PHOSPHATE BASIS Gerasimova L.G. , Maslova M.V. , Shcherbakov V.M.....	214
ADSORPTION OF PLATINUM METALS AND GOLD ON THE CARBAMIDE RESIN Patrushev V.V., Bulganina L.P., Patrusheva T.N.	217
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ НА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ Соколова Л.И., Сигида Е.А., Чучалина И.В., Шапкин Н.П.	218
ADSORPTION OF PRECIOUS METALS ON SOME LIGNOPHENOL COMPOUNDS Katsutoshi Inoue, Durga Parajuli, Kanjana Khunathai, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, Hiroyuki Harada and Masamitsu Funaoka.....	220
SORPTION TECHNOLOGIES FOR LIQUID RADIOACTIVE WASTE PROCESSING – EXAMPLES OF PRACTICAL APPLICATION V.V.Milyutin, V.M.Gelis, E.A.Kozlitin.....	226
КОЛЛОИДНО-УСТОЙЧИВЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ НАНОСОРБЕНТЫ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Царев С.А., Сергиенко В.И.....	229
FIXATION MODES OF COPPER(II) IN THE COURSE OF SORPTION AT ZINC, CADMIUM AND THALLIUM(I) DIALKYL DITHIOCARBAMATES. THE ROLE OF	

HETEROPOLYNUCLEAR COMPLEXATION.	
T.A. Rodina, O.V. Loseva, A.V. Ivanov, O.A. Bredyuk	233
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ (IV) И ПАЛЛАДИЯ (II) СОРБЦИЕЙ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ СМОЛАМИ PUROLITE	
Борбат В.Ф., Шиндлер А.А., Пашков Г.Л.	237
ОЧИСТКА ЖРО ОТ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТЫХ МЕТАЛЛУГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ.	
Авраменко В.А., Железнов В.В., Майоров В.Ю.	241
ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭДТА И КОМПЛЕКСОВ NI, FE И CO С ЭДТА НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ	
Железнов В.В., Ковшун А.А., Авраменко В.А., Войт А.В., Костин В.И., Устинов А.Ю., Задорожный П.А., Суховерхов В.С.	245
РАЗРАБОТКА И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ СОРБЦИОННО-РЕАГЕНТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ, РЕМОНТЕ И УТИЛИЗАЦИИ АТОМНЫХ ПОДВОДНЫХ ЛОДОК	
Лысенко Н. И., Сергиенко В. И., Авраменко В. А., Железнов В. В., Сокольницкая Т. А.	250
ОЧИСТКА ВОДНЫХ СТОКОВ С ПОМОЩЬЮ КОАГУЛЯНТОВ И ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ	
Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Николаев А.И.	252
ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СМЕШАННЫХ АЗОТНО- СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	
Г.С.Саттаров, Р.Х.Шарипов	255
CATION-EXCHANGE PROPERTIES OF SORBENTS ON THE BASIS OF TITANYL HYDROPHOSPHATE	
Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Korneykov R.I.	259
SORPTION OF NON-FERROUS METALS ON TITANYL HYDROPHOSPHATE	
Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Korneykov R.I.	260
CATION EXCHANGE AT SYNTHESIS OF FERROELECTRIC MATERIALS IN AQUEOUS MEDIA	
Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Yakubovich E.N., Vladimirova S.V.	263

SELECTIVE EXTRACTION of URANIUM ON SOLID CARRIERS FOR DETERMINATION of ACCOMPANYING TRACE IMPURITIES by METHOD ICP - OES Vilkova O.M., Yakshin V.V.....	265
ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ВОЛОКНИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ А.В. Плевака, И.Д. Трошкина, Л.А. Земскова, А.М. Чекмарев, В.Ю. Сулова.....	266
OBTAINING AND RESEARCH OF THE ORGANO-MINERAL SORBENTS ON THE BASIS OF NATURAL ALUMOSILICATES Shapkin N.P., Zhamskaja N.N., Mashkova S.A., Razov V.I., Shapkina V. Ya., Skobun A.S.	268
POROUS STRUCTURE AND CHEMISTRY SURFACE OF THE MODIFIED ACTIVATED CARBONS Petukhova G.A., Lupashcu T., Dubinina L.A., Chiobanu M., Botsan V.	269
СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА Антонова Е.В., Ускова Е.Н., Иванов В.М., Елифанова Н.А., Большиков Ф.А. Козлова Е.М.....	272
MODIFIED POLYACRYLONITRILE SORBING AGENTS AND THEIR APPLICATION FOR ANALYSIS Drogobuzhskaya S.V.....	275
ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ И ВОЛОКОН Мельников И.О., Бусыгина Н.С., Родионова С.А.....	276
ХИТОЗАН-УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Курявый В.Г., Николенко Ю.М., Глущенко В.Ю.	277
FAR EASTERN NATURAL POROUS MATERIALS AS SORBENTS FOR REMOVING ORGANIC POLLUTANTS FROM WATER. THEORETICAL BASIS AND EXPERIMENTAL RESEARCH A.V. Perfilev, A.A. Yudakov, T.V. Ksenik, I.V. Lukiyanchuk.....	281
IMMOBILIZATION OF STILBENOIDS AT NANODISPERSE OXIDES Polunina I.A., Larin A.V., Polunin K.E., Buryak A.K., Ulyanov	

A.V., Sokolova N.P., Gorbunov A.M.	283
SORPTION OF A THIAZINONE DRUG DERIVATIVE BY BIOCOMPATIBLE CALCIUM HYDROXYAPATITE	
Polunina I.A., Polunin K.E., Dzardanov D.V., Sokolova N.P., Buryak A.K., Ulyanov A.V., Zakharov N.A.....	285
ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВЫХОДНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ	
Т.А. Кулькова, А.В. Ларин	287
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТАМИ LEWATIT	
И.Д. Трошкина, В.В. Бондарева, Ю. М. Николенко, В.Г. Курявый.....	289
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЯ	
Железнов В.В., Василевский В.А., Давыдов В.А. , Костин В.И., Курявый В.Г., Добржанский В.Г., Баринов Н.Н.....	292
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ	
Артемьянов А.П., Моргун Н.П., Хабалов В.В.....	293
POLYSTYRENE SORPTION BY TECHNICAL CARBON NANOPARTICLES	
Eltekova N. A., Eltekov Y. A.....	296
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АГРЕССИВНЫХ СРЕД С ТВЕРДЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ	
Еренков О.Ю.	300
STUDY OF THE URANIUM AND THORIUM SORPTION FROM SOLUTIONS ON VARIOUS ION EXCHANGE MATERIALS	
N.A.Nekrasova, V.V.Milyutin, E.A.Kozlitin, V.M.Gelis, M.V.Logunov	304
SORPTION METHODS FOR THE RECOVERY OF CESIUM RADIONUCLIDES FROM HIGH SALT-BEARING SOLUTIONS	
S.V.Mikheev, V.V.Milyutin, V.M. Gelis, E.A.Kozlitin	305
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ МЕБЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
Новикова Л.А., Бельчинская Л.И.....	308
ВОЗДЕЙСТВИЕ СЛАБОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА	

СОРБЦИЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА МИНЕРАЛАМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И., Жабин А.В.	311
ADSORPTION ISOTHERMS CALCULATION IN ACTIVE CARBONS MICROPORES AND VOLUMETRIC SOLUTIONS А.М. Tolmachev, К.М. Anuchin, А.А. Fomkin, G.O. Khondar.	314
Авторский указатель	317

ИЗВЛЕЧЕНИЕ Co И Fe ИЗ РАСТВОРОВ ЭДТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.

Майоров В.Ю., Голуб А.В.

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия, 024205@inbox.ru

Эффективной очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от радионуклидов цезия и кобальта, вносящих основной вклад в общую активность кубовых остатков (КО) после их соответствующей выдержки в течении 2-3 лет (90-99% ^{137}Cs , 1-10% ^{60}Co , а также 0,1-1% ^{54}Mn), невозможно добиться без качественной нейтрализации присутствующих в них органических лигандов (щавелевой кислоты для КО реакторов РБМК, ЭДТА для реакторов ВВЭР и ПАВ для обоих типов реакторов). Для селективной очистки КО от радионуклидов цезия существует достаточное количество селективных сорбентов на основе ферроцианидов, которые в той или иной степени обеспечивают очистку до требуемого по нормам радиационной безопасности уровня активности [1] и все же они не лишены специфических недостатков.

В случае с радионуклидами кобальта ситуация значительно сложнее (табл. 1).

Таблица 1.

Сравнение извлечения кобальта из растворов ЭДТА различными сорбентами. [2]

Сорбент	K_d в боратном растворе	K_d в присутствии ЭДТА
Purolite S-920	2400	2.1
Amberlite IRC-718	1100	1.4
Duolite C-467	1450	1.5
FSH [ИХ ДВО РАН]	3600	3.2

Видно что проблема сорбционного извлечения радионуклидов кобальта из КО, содержащих комплексоны вряд ли может быть эффективно решена. В то же время окисление кубовых остатков позволяет разрушить органические комплексы, связывающие радионуклиды ^{60}Co , ^{54}Mn и др. для их извлечения теми или иными способами. Причем главной задачей является деструкция комплекса Co-ЭДТА, наиболее устойчивого к окислению, что связано с высокой прочностью этого комплекса ($pK=41$).

В данной работе представлены экспериментальные данные по принципиальной возможности термолитиза комплексов Me-ЭДТА, а также по гидротермальному окислению этих комплексов с использованием катализатора. Доказана высокая скорость деструкции комплексов Co-ЭДТА в гидротермальных условиях, что позволяет ограничиваться небольшими размерами проточной установки. Показано что в результате процесса образуется очень малый объем осадка, так как в этом случае образуются кристаллические оксиды в отличие от аморфных гидроксидов, образующихся при окислении комплексов при низкой температуре. Происходит иммобилизация кобальта в оксидной керамике, характеризующейся очень малой выщелачиваемостью радионуклидов ^{60}Co (менее 10^{-6} г/см²*сутки).

Литература

1. Милютин В.В., Михеев С.В., Гелис В.М. Исследование сорбции цезия на ферроцианидных сорбентах из высокосолевых растворов. Радиохимия (в печати)
2. Земскова Л.А., Авраменко В.А., Черных В.В., Каплун Е.В. Способ получения серосодержащего углеродного сорбента. Патент РФ № 2187362, опубл. 20.08.2002, БИ № 23

Примечание: Работа выполнена при поддержке РФФИ

Грант № 08-03-99052-р_офи «Гидротермальная иммобилизация радионуклидов в оксидных материалах».

Гидротермальное окисление комплекса $^{60}\text{Co}+\text{ЭДТА}$ на примере стендовых испытаний гидротермальной установки на НВАЭС и КуАЭС

Голуб А.В., Майоров В.Ю.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, golub@ich.dvo.ru.

Рассмотрены возможности применения технологий для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), образующихся на атомных станциях и предприятиях атомного цикла. Так, например, для ионообменных и мембранных технологий переработки ЖРО рассолы с соленостью в 30-50 г/л, образующиеся в результате переработки этими методами слабосоленых ЖРО, являются проблемными ЖРО. В то же время для технологий, использующих дистилляцию – проблемными ЖРО являются кубовые остатки выпарных аппаратов, содержащие 250-350 г/л солей. Обращение с такими «проблемными» ЖРО должно иметь цели: 1- иммобилизовать радионуклиды переводом ЖРО в твердые радиоактивные отходы (ТРО), которые имели бы минимальный коэффициент выщелачивания радионуклидов, и 2- сократить общий объем радио РАО, передаваемых на хранение. Первая цель связана с требованиями радиационной безопасности, вторая же связана с экономикой технологии обращения с РАО.

Проведен анализ проблем, возникающих при переработке кубовых остатков АЭС сорбционными технологиями и показано, что основным фактором, сдерживающим применение сорбционных технологий для переработки кубовых остатков является невозможность селективного извлечения радионуклидов кобальта, связанного в прочные ЭДТА-комплексы.

Возможность стимулирования и интенсификации жидкофазных химических процессов путем нагревания известна, но для деструкции очень прочных соединений, типа комплекса ^{60}Co -ЭДТА, необходимо нагревание с сохранением КО ЖРО в жидкой фазе до температур, превышающих температуру его кипения при нормальном давлении, что возможно только при воздействии на КО внешнего давления.

Результаты теоретических оценок и экспериментальных исследований интенсивности процесса деструкции КО, содержащего комплекс ^{60}Co -ЭДТА, при воздействии различных окислителей при температурах ниже температуры кипения КО (при нормальном давлении) и деструкции КО при его окислении перекисью водорода при температуре 200 - 250°C и давлении порядка 100 атм. (гидротермальный процесс) намного лучше других методов окисления.

Видно, что гидротермальное окисление имеет главное преимущество – высокую скорость всех протекающих процессов, которая может быть многократно изменена в любую необходимую сторону простым изменением технологических параметров - температуры и концентрации окислителя.

Медленная деструкция комплекса ^{60}Co -ЭДТА при комнатной температуре естественно ограничивает общую эффективность окислительной деструкции КО при фотокаталитическом и электрохимическом окислении и озонировании, а также объясняет необходимость больших размеров технологического оборудования (химических реакторов), необходимого для промышленной реализации указанных процессов.

В мае, августе 2006г. на Нововоронежской АЭС и в августе 2007г. на Курской АЭС институт химии ДВО РАН проводил стендовые испытания гидротермальной установки по переработке КО. Стендовые испытания гидротермальной установки показали перспективность гидротермальной технологии по переработке КО. На основании предварительных исследований гидротермального окисления органических веществ разработан способ гидротермального окисления кубовых остатков АЭС с целью очистки от радионуклидов кобальта. Показано, что гидротермальное окисление кубовых остатков имеет ряд преимуществ перед традиционно используемыми способами окисления комплексов Со-ЭДТА (озонирования, фотокаталитического, электрохимического и плазменного окисления).