

ISSN 0033-8311

Том 66, Номер 5

Сентябрь — Октябрь 2024



РАДИОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 5, 2024

Анализ причин появления ступеней на изотермах сорбции <i>А. В. Воронина</i>	409
Кристаллическая и молекулярная структура биядерных карбонилхлоридных комплексов технеция $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ = ацетилацетон) и $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ <i>Г. В. Сидоренко, А. Е. Мирославов, В. В. Гуржий, А. Р. Кочергина, А. П. Сахоненкова, М. Ю. Тюпина, Л. С. Чистый, Е. А. Печерцева</i>	428
«2+1 _б » трикарбонильные комплексы технеция-99m с N,N'-бидентатными лигандами и метиловым эфиром 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты <i>А. Е. Мирославов, П. М. Кузьменко, М. Ю. Тюпина, А. П. Сахоненкова, Г. В. Сидоренко, А. Р. Кочергина, С. А. Кротов</i>	438
Исследование процесса получения азотнокислых растворов уранила с дефицитом анионов NO_3^- <i>В. Л. Софронов, В. А. Лаврентьев</i>	447
Экстракция U(III), Th(IV) и лантанидов(III) из азотнокислых растворов смесями дифенил-N,N-диоктилкарбамоилметилфосфиноксида и бис[(трифторметил)сульфонил]имида лития <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев</i>	456
Влияние содержания экстрагента в сорбенте на основе моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты на экстракционно-хроматографическое разделение иттербия и лютеция <i>К. С. Бобровская, Р. А. Кузнецов, М. Н. Лисова, А. Н. Фомин</i>	461
Исследование сорбции NdF_3 , LaF_3 и ThF_4 в динамических условиях в системе $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ –активированный уголь <i>Ю. С. Федоров, В. В. Самонин, А. С. Зотов</i>	472
Сорбция ^{137}Cs суглинками Республики Беларусь <i>А. А. Баклай, Н. А. Маковская, Т. Г. Леонтьева, Д. А. Кузьмук, А. С. Онищук, Л. Н. Москальчук</i>	478
Статика сорбции кислородных анионов Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) наноструктурированным композитом $\text{Al}_2\text{O}_3\ \text{C}$ <i>Е. В. Поляков, В. Н. Красильников, И. В. Волков, А. А. Иошин</i>	484
Испытания технологической схемы выделения лютеция-177 из облученной иттербиевой мишени <i>Е. В. Амбул, Н. Д. Голецкий, А. А. Наумов, Е. А. Пузилов, М. В. Мамчич, Е. О. Загладкин, Н. А. Дедов, Н. А. Семенова, С. А. Родионов, Н. В. Ковалев, А. М. Прокошин, И. А. Ушаков, В. В. Зукау</i>	493
Оптимальные температуры и мощности дозы при радиационно-термической переработке нефтебитумных песков <i>Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев</i>	505

CONTENTS

Vol. 66, № 5, 2024

Analysis of the Causes of Appearing Steps in Sorption Isotherms <i>A. V. Voronina</i>	409
Crystal and Molecular Structure of Binuclear Technetium Carbonyl Chloride Complexes: [⁹⁹ TcCl(CO) ₃ (C ₅ H ₈ O ₂) ₂] (C ₅ H ₈ O ₂ = Acetylacetone) and [⁹⁹ TcCl(CO) ₄] ₂ <i>G. V. Sidorenko, A. E. Miroslavov, V. V. Gurzhiy, A. R. Kochergina, A. P. Sakhonenkova, M. Yu. Tyupina, L. S. Chisty, and E. A. Pechertseva</i>	428
“2+1 _B ” Technetium-99m Tricarbonyl Complexes with N,N'-Bidentate Ligands and Methyl 14-Isocyano-3-methyltetradecanoate <i>A. E. Miroslavov, P. M. Kuz'menko, M. Yu. Tyupina, A. P. Sakhonenkova, G. V. Sidorenko, A. R. Kochergina, and S. A. Krotov</i>	438
Obtaining Nitric Acid Solutions of Uranyl at Deficiency of NO ₃ ⁻ Anions <i>V. L. Sofronov and V. A. Lavrentyev</i>	447
Extraction of U(III), Th(IV), and Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions with Mixtures of Diphenyl-N,N-dioctylcarbamoylmethylphosphine Oxide and Lithium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide <i>A. N. Turanov and V. K. Karandashev</i>	456
The Support Loading Effect on Extraction-Chromatography Separation of Ytterbium and Lutetium Using 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester Based Sorbent <i>K. S. Bobrovskaya, R. A. Kuznetsov, M. N. Lisova, and A. N. Fomin</i>	461
Investigation of the Sorption of LaF ₃ and ThF ₄ under Dynamic Conditions in the LiF–NaF–KF–Activated Carbon System <i>Yu. S. Fedorov, V. V. Samonin, and A. S. Zotov</i>	472
¹³⁷ Cs Sorption on the Loams of the Republic of Belarus <i>A. A. Baklay, N. A. Makovskaya, T. G. Leontieva, D. A. Kuzmuk, A. S. Onischuk, and L. N. Maskalchuk</i>	478
Sorption Statics of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) Oxygen Anions by Nanostructured Al ₂ O ₃ C Composite <i>E. V. Polyakov, V. N. Krasilnikov, I. V. Volkov, and A. A. Ioshin</i>	484
Testing of the Technological Scheme for the Isolation of Lutetium-177 from an Irradiated Ytterbium Target <i>E. V. Ambul, N. D. Goletskiy, A. A. Naumov, E. A. Puzikov, M. V. Mamchich, E. O. Zagladkin, N. A. Dedov, N. A. Semenova, S. A. Rodionov, N. V. Kovalev, A. M. Prokoshin, I. A. Ushakov, and V. V. Zukau</i>	493
Optimal Temperatures and Dose Rates in Radiation-Thermal Processing of Oil Bitumen Sands <i>L. Yu. Jabbarova and I. I. Mustafaeu</i>	505

АНАЛИЗ ПРИЧИН ПОЯВЛЕНИЯ СТУПЕНЕЙ НА ИЗОТЕРМАХ СОРБЦИИ

© 2024 г. А. В. Воронина

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: av.voronina@mail.ru

Получена 10.07.2024, после доработки 23.08.2024, принята к публикации 23.08.2024

Проведен анализ причин появления ступеней с плато различной протяженности на изотермах сорбции на основе экспериментальных и литературных данных. Приведены примеры изотерм ступенчатого вида для иллюстрации каждого типа причин. Показано, что причинами, вызывающими отклонение от линейности изотерм сорбции и появление ступеней, могут выступать: полифункциональность сорбента, присутствие сорбционных центров с достаточно сильно различающейся специфичностью к сорбату; неоднородность сорбата, присутствие инертных сорбируемых форм состояния сорбата; химическое преобразование сорбентов в процессе сорбции с образованием новых фаз, в том числе с участием компонентов раствора; смена механизмов сорбции при условии их последовательной реализации.

Ключевые слова: сорбция, сорбент, изотерма адсорбции, модели адсорбции, ступенчатая изотерма, ферроцианид, гидроксид титана, диоксид марганца.

DOI: 10.31857/S0033831124050016

ВВЕДЕНИЕ

Для оценки сорбционных характеристик материалов получают изотермы адсорбции, путем моделирования которых можно рассчитать сорбционные константы. Чем сложнее исследуемая система (сорбент и сорбат), тем сложнее вид изотермы сорбции. В некоторых случаях экспериментальные изотермы сорбции имеют плато и ступени, их правильная математическая обработка и интерпретация затруднены.

Первые теории адсорбции появились в более 100 лет назад [1] и были предложены для описания адсорбции газов твердым телом: потенциальная теория адсорбции А.Т. Эйкена и М. Полани (1914) [2, 3], теория мономолекулярной адсорбции И. Ленгмюра (1916–1918) [4–6]. В последующем модели адсорбции газов твердым телом нашли применение для описания равновесий в системах жидкость–твердое, и возможность их использования была подтверждена большим экспериментальным материалом [7].

В литературе можно встретить сотни статей, в которых моделирование процесса сорбции из растворов проводят изотермами Ленгмюра [6], Фрейндлиха [8], Темкина [9], БЭТ [10], Редлиха–Петерсона [11], Дубинина–Радушкевича [12] и др. Применяя модели, многие исследователи формально описывают сорбционный процесс, не дают физико-химическое обоснование выбора модели. Так, используя модель полимолекулярной адсорбции, не оценивают возможность протекания процесса полимолекулярной

сорбции в условиях проведения эксперимента, свойства сорбата и сорбента. Сорбционные системы сложны. В реальных системах сорбент и сорбат могут быть неоднородны. Проблемы выбора модели для описания сорбционных данных в системе энергетически неоднородный сорбент–химически однородный сорбат описаны в работе [7].

В 1803 г. для описания равновесия в системе газ–жидкость был предложен закон Генри [13]. Закон может быть использован для описания равновесий в идеальных и сильно разбавленных реальных растворах при невысоких давлениях. Выполняется он тем точнее, чем выше разбавление. Свое применение закон Генри нашел также для описания равновесий в системе жидкость–твердое в условиях микроконцентраций сорбата в растворе. Закон Генри может быть выведен из изотермы Ленгмюра (1) для моноэнергетических сорбционных центров сорбента [14].

$$C_t = \frac{K_L \cdot C_p \cdot \Gamma_\infty}{1 + K_L \cdot C_p}, \quad (1)$$

где C_t – равновесная концентрация компонента в сорбенте, мг/г (ммоль/г); C_p – равновесная концентрация компонента в растворе, мг/мл (ммоль/л); Γ_∞ – статическая обменная емкость сорбента, мг/г (ммоль/г); K_L – константа Ленгмюра (параметр сорбционного сродства), мл/мг (л/ммоль).

При малых концентрациях вещества в растворе $C_p \rightarrow 0$, $K_L C_p \ll 1$, т.е. $K_L C_p \rightarrow 0$, и уравнение (1) может быть записано как (2):

$$C_T = \Gamma_{\infty} K_L C_p. \quad (2)$$

Введя обозначение (3), можно записать уравнение закона Генри как (4):

$$\Gamma_{\infty} K_L = K_d, \quad (3)$$

где K_d – генриевский коэффициент распределения, мл/г;

$$C_T = K_d C_p. \quad (4)$$

K_d можно определить из экспериментальных данных, построив изотерму в координатах $\lg C_T - \lg C_p$ (5):

$$\lg C_T = \lg K_d + \lg C_p. \quad (5)$$

В работах [15, 16] рассмотрены причины отклонения от закона Генри в оксигидратных сорбционных системах, когда производная эмпирической функции по независимой переменной отклоняется от 1. Автор рассматривает два типа функций $\lg C_T = \lg K_d + \lg C_p$ и $\lg \varepsilon = \lg K_d + \lg [m]$, где ε – распределительное отношение (6):

$$\varepsilon = K_d [m]. \quad (6)$$

Когда сорбат и сорбент находятся в таком состоянии, при котором еще нет полимолекулярной сорбции, на изотермах сорбции могут наблюдаться отклонения от закона Генри. В качестве причин такого отклонения рассмотрены неоднородность сорбента и сорбата (табл. 1).

Отклонение производной эмпирической функции по независимой переменной может служить признаком неоднородности сорбата или сорбента, а выбор координат представления изотерм $\lg C_T - \lg C_p$ или $\lg \varepsilon - \lg [m]$ согласно работе [16] позволит предположить источник неоднородности и уже более

детально исследовать эту причину. Если при обработке экспериментальных результатов использовать размерность переменных и констант, указанную в статье, то можно рассматривать в качестве критерия выполнения закона Генри отличие от 1 углового коэффициента изотерм в билогарифмических координатах $\lg C_T - \lg C_p$ или $\lg \varepsilon - \lg [m]$.

Сложности возникают при моделировании и описании изотерм сложного вида, особенно изотерм ступенчатого типа. Формальный подход для описания таких изотерм неприемлем. Факторов, вызывающих отклонение от выполнения закона Генри, больше, чем описано в работах [15, 16].

В рекомендациях ИЮПАК приведена классификация изотерм физической адсорбции, согласно которой изотермы сгруппированы в шесть типов [17, 18]. За 30 лет были выявлены различные новые характерные типы изотерм, показана связь типа изотермы с конкретными структурами пор. В связи с этим исходная классификация изотерм физической адсорбции и связанных с ними петель гистерезиса ИЮПАК была обновлена [19]. В классификации ИЮПАК присутствует ступенчатая изотерма, отнесенная к VI типу изотерм. Такой вид изотерм, согласно классификации, характерен для многослойной адсорбции на однородной непористой поверхности с высокой степенью однородности. Высота ступени соответствует емкости каждого адсорбируемого слоя. Однако появления ступеней на изотермах сорбции из растворов может быть не связано с полимолекулярной адсорбцией.

В работе [20] приведены расчетные зависимости для моно- и бифункционального ионита, подчиняющегося закону действующих масс. Показано, что для бифункционального ионита изотермы сорбции приобретают вид S-образных зависимостей. Сравнение расчетных изотерм показало, что чем больше отличаются константы обмена двух центров ионита,

Таблица 1. Классификация причин отклонения от изотермы Генри в оксигидратных сорбционных системах [16]

№№	Вид неоднородности	Параметр неоднородности	Адрес неоднородности	Физическая причина неоднородности	Вид отклонения от линейной изотермы
1	Связанная с заполнением сорбента	θ – степень заполнения сорбента	Сорбент и сорбат	Исчерпывание емкости сорбента	$d\lg C_T/d\lg C_p = \text{var},$ $d\lg C_T/d\lg C_p < 1$
2	Сорбционная (интенсивная)	a – параметр сродства	Сорбент	Центры разной активности. Распределение центров по активности не зависит от $[m]$. Возможны химически одинаковые центры	$d\lg C_T/d\lg C_p = \text{var},$ $d\lg C_T/d\lg C_p < 1$
3	Химическая (экстенсивная)	$[m]$ – удельное содержание массы сорбента	Сорбент	Химический состав сорбента, зависящий от $[m]$. Центры разной химической природы	$d\lg \varepsilon/d\lg [m] \neq 1.$ Возможен случай, когда $d\lg \varepsilon/d\lg [m] = \text{const}$
4	Неоднородность сорбата	a – параметр сродства	Сорбат	Различно сорбирующиеся частицы сорбата	$d\lg \varepsilon/d\lg [m] = \text{var},$ $d\lg \varepsilon/d\lg [m] < 1$

тем более выраженным становится горизонтальный участок на изотерме. Положение этого участка характеризует емкость по первому типу групп.

Сорбционный комплекс не является неизменным и может претерпевать целый ряд превращений. Возможны фазовые переходы в процессе сорбции, которые могут сопровождаться резкими скачками на изотермах [20, 21].

Влияние на вид изотерм будет оказывать и механизм сорбции. Процесс сорбции может начинаться как ионный обмен, а завершаться гетерогенной ионообменной реакцией (ГИОР) или электроно-ионообменной реакцией с образованием поверхностных соединений или полным перерождением фазы сорбента в новое соединение, как это происходит на сульфидах [22–24].

Могут наблюдаться более сложные механизмы сорбции: разные механизмы сорбции реализуются последовательно (один процесс переходит в другой) или параллельно. Энергетическую неравноценность последовательных стадий замещения одного противоиона другим не всегда можно рассматривать с позиции полифункционального ионита. Модель ступенчатого обмена в случае параллельных реакций предложена в работе [25], также описана в работе [26].

В более сложных случаях недостаточно использовать для анализа только изотермы сорбции. Для адекватности оценки сорбционного процесса необходимо рассматривать физико-химическую сторону процесса, исследовать механизм сорбции с дополнительным привлечением комплекса физико-химических методов исследования элементного состава, структуры и пористости сорбентов. При моделировании необходимо учитывать, что в сорбенте могут существовать сорбционные центры, на которых реализуются модели разного типа.

Интересными сорбентами для исследования особенностей сорбции в сложных системах являются модифицированные сорбенты на носителях. Такие сорбенты являются полифункциональными, имеющими функциональные группы разной природы, принадлежащие материалу носителя и модифицирующей фазы. Существенное различие в химических и сорбционных свойствам таких материалов приводит к появлению не только единичных плато, но и ступеней с плато разной ширины на изотермах сорбции. При этом получение ступенчатых изотерм не связано с полимолекулярной адсорбцией, а может быть обусловлено целым рядом других причин.

Целью работы являлся обзор и анализ причин появления ступеней с плато различной протяженности на изотермах сорбции на основе экспериментальных и литературных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все представленные в работе изотермы получены на модифицированных сорбентах на носителях, когда сорбционными свойствами к сорбируемому компоненту может обладать как привитая к носителю фаза труднорастворимого соединения, так и сам носитель.

Для получения модифицированных сорбентов в качестве сорбционно-активных носителей использовали клиноптилолит (Кл) Шивертуйского месторождения Читинской области, кварц-глауконитовый концентрат (Гл), полученный из глауконита Каринского месторождения Челябинской области, гидратированный диоксид титана, содержащий 5% ZrO_2 (ГДТ) марки “Термоксид-5”. В качестве инертных в сорбционном отношении носителей использовали триацетатцеллюлозу (ТАЦ) и нетканый фильтрующий материал — полиэтилентерефталат (НТФМ), неспецифический в сорбционном отношении носитель — целлюлозу.

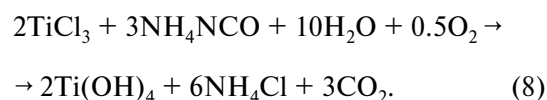
Ферроцианидные сорбенты НКФ-Кл, НКФ-Гл, НКФ-ГДТ получали методом поверхностного модифицирования [27]. Носители после предварительной обработки насыщали никелем из раствора сульфата никеля и обрабатывали раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ в присутствии HCl . Содержание никеля в фазе сорбентов НКФ-Кл, НКФ-Гл и НКФ-ГДТ составляло соответственно 14.1 ± 0.1 , 10.0 ± 0.1 и 12.0 ± 0.5 мг/г сорбента.

Диоксид марганца на основе клиноптилолита получали путем обработки носителя раствором $KMnO_4$ в присутствии H_2SO_4 при нагревании до $80^\circ C$. Перманганат-ион проявляет окислительные свойства во всем интервале pH [28]. В кислых и нейтральных растворах диоксид марганца образуется по реакции (7):



Содержание марганца в сорбенте МД-Кл составляло 13.0 ± 0.2 мг/г сорбента.

Гидроксид титана на основе клиноптилолита, НТФМ и ТАЦ получали методом гомогенного осаждения из раствора $TiCl_3$ при термическом гидролизе мочевины (8):



Фосфат титана на основе НТФМ получали путем модифицирования гидроксида титана ТГ-НТФМ раствором фосфорной кислоты. Содержание титана в сорбентах ТГ-Кл и ТФ-НТФМ составляло 30 ± 5 и 4.0 ± 0.4 мг/г сорбента, фосфатов в ТФ-НТФМ — 1.8 ± 0.7 мг/г.

Изотермы сорбции цезия и стронция получали из водопроводной и морской воды, меченной

радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr . Состав вод приведен в табл. 2. Концентрации металлов определяли методом масс-спектрометрии на масс-спектрометре NexION 350X (Perkin Elmer, США). Значения pH пресной и морской воды указаны в подписях к соответствующим рисункам.

Таблица 2. Химический состав водопроводной и морской воды

Элемент	Концентрация, мг/л	
	водопроводная вода	морская вода
K	1.2–3.6	135
Na	23.4–25.5	14400
Ca	14.3–33.1	158
Mg	7.2–12.9	646
Fe	0.2–1.8	4.4

Для иллюстрации привлечены литературные данные по изотермам сорбции урана из морской воды, содержащей нитрат уранила, сорбентом ТГ-ТАЦ, а также ^{207}Bi из термальных вод полуострова Челекен тонкослойным сульфидом меди на основе целлюлозы. Содержание сорбирующей фазы на носителе, а также условия проведения экспериментов и состав вод указаны в литературных источниках.

Для объяснения полученных экспериментальных результатов исследовали сорбенты до и после сорбции с применением масс-спектрометрии вторичных ионов, рентгенофазового анализа, дифференциальной калориметрии, сканирующей или просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, ИК спектроскопии, определения удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота.

Дифрактограммы образца были получены на рентгеновском дифрактометре Xpert PRO MPD (Panalytical) с широкозонным твердотельным пиксельным детектором в CuK_α -излучении с использованием β -фильтра на вторичном пучке. Для расшифровки дифрактограмм использовали базы данных PDF-2 ICDD. Масс-спектрометрию проводили на времяпролетном масс-спектрометре вторично-ионной масс-спектрометрии PHI TRIFT V nanoTOF производства ULVAC-PHI. Электронные снимки получали на сканирующем электронном микроскопе Sigma VP. Пористость сорбентов исследовали на высокоскоростном анализаторе площади поверхности и размеров пор Nova 1200e. ИК спектры получали на ИК-КР спектрометре Vertex-70 с приставкой RAM-II фирмы Bruker. Термическое поведение образцов сорбентов исследовали на калориметре DSC823e/400 (Mettler Toledo).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы сорбции строили в координатах $\lg C_t - \lg C_p$. На изотермах простого вида выделяли

линейные участки и обрабатывали методом наименьших квадратов, затем обрабатывали моделями Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха.

Полученные на модифицированных сорбентах изотермы в большинстве случаев имели ступенчатый вид с плато различной ширины. Для обработки изотерм сложного вида применяли следующую последовательность действий: рассчитывали и строили доверительные интервалы к каждой точке изотермы, строили изотерму сорбции в координатах $\lg C_t - \lg C_p$ в пределах доверительных интервалов точек, на изотерме выделяли разные участки и проводили моделирование процесса сорбции на каждом участке.

Полученные экспериментальные и литературные данные позволили выявить и систематизировать причины появления ступеней на изотермах сорбции, которые будут обсуждены в следующих разделах статьи. В качестве иллюстрации в работе предложены некоторые примеры изотерм.

Полифункциональность сорбента

Сорбенты могут быть полифункциональными — иметь сорбционные центры разного типа. В этом случае можно рассматривать различие сорбционных центров как по химической природе, так и по сорбционной активности. Сорбционные центры могут быть одинаковой химической природы, при этом иметь близкую или отличающуюся сорбционную активность (специфичность) по отношению к сорбату. Или, наоборот, они могут быть разной химической природы, при этом сорбционная активность центров может быть также как близкой, так и достаточно сильно отличающейся. Рассмотрим описанные ситуации более подробно.

Полифункциональный сорбент, имеющий сорбционные центры с близкой специфичностью к сорбату

Если у полифункционального сорбента сорбционная активность центров (независимо от того, химически однороден или неоднороден сорбент) достаточно близка, то плато и ступени на изотерме сорбции не появятся, а сорбция на такой неоднородной поверхности будет удовлетворительно описываться изотермой Фрейндлиха.

В качестве полифункционального сорбента с сорбционными центрами одинаковой химической природы может быть рассмотрен сорбент ГДТ. По термину “химическая природа” сорбционного центра будем понимать его химический состав. ГДТ обладает тремя типами сорбционных центров: ионами гидроксония H_3O^+ , парными и концевыми группами OH [29]. Первичными центрами ионного обмена выступают ионы H_3O^+ . Ионы гидроксония в структуре гидроксида титана связаны непрочно, поэтому легко вступают в реакцию катионного обмена. В табл. 3

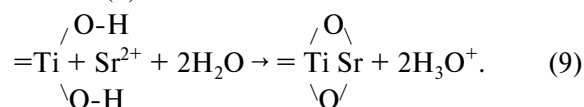
приведены значения pK образцов ГДТ, прокаленных при разной температуре.

Таблица 3. Значения pK ионообменных групп образцов ГДТ, прокаленных при температурах 150–400°C

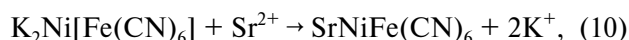
Ионообменная группа	Вид константы	Величина pK_i	Литературный источник
H_3O^+	pK_1	6.0–6.7	[30]
		4.8 ± 0.8	[29]
Парные группы OH^-	pK_2	7.3–8.2	[30]
Концевые группы OH^-	pK_3	10.0–10.5	[30]

При модифицировании ГДТ в ферроцианидный сорбент НКФ-ГДТ внутренняя часть матрицы ГДТ остается немодифицированной. У сорбента НКФ-ГДТ вследствие модифицирования уменьшается количество групп H_3O^+ , но сохраняются парные и концевые OH^- -группы [31]. Сорбент НКФ-ГДТ также является полифункциональным сорбентом, но с сорбционными центрами разной химической природы. Дополнительным центром обмена кроме OH^- -групп будет выступать фаза ферроцианида никеля–калия. Эта фаза обладает высоким сродством к цезию и значительно более низким – к стронцию. Поэтому первичными центрами обмена стронция на НКФ-ГДТ будут оставшиеся после модифицирования в структуре гидроксида титана ионы H_3O^+ и OH^- -группы. Сорбция стронция сорбентами ГДТ и НКФ-ГДТ в нейтральной области pH при концентрации стронция в растворе $<10^2$ мг/л протекает по ионообменному механизму [32]: стронций

сорбируется гидратированным диоксидом титана по уравнению (9):



Ионы Sr^{2+} могут поглощаться ферроцианидной фазой в обмен на находящиеся в структурных пустотах ферроцианидной решетки ионы K^+ по уравнению (10), ионы H_3O^+ , ионы Ni^{2+} по реакции (11):



В работе [22] было показано, что часть тяжелого металла $M(II)$ удерживается в ферроцианиде слабее за счет неравноценной связи между атомами $M(II)$ и группой $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и может быть вытеснена при сорбции.

Сорбентом с сорбционными центрами разной химической природы с близкой специфичностью к сорбату может также выступать диоксид марганца на клиноптилолите МД-Кл. Сорбция стронция протекает как диоксидом марганца в обмен на ионы водорода в OH^- -группах, калия и марганца [33], так и сорбционными центрами клиноптилолита – в обмен на водород в силанольных $-SiOH$ и алюминольных $-AlOH$ группах, ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , расположенные в гидратном окружении в тетраэдрических пустотах алюмосиликатного каркаса.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции стронция сорбентами ГДТ и НКФ-ГДТ, МД-Кл. Изотермы не имеют каких-то характерных изгибов,

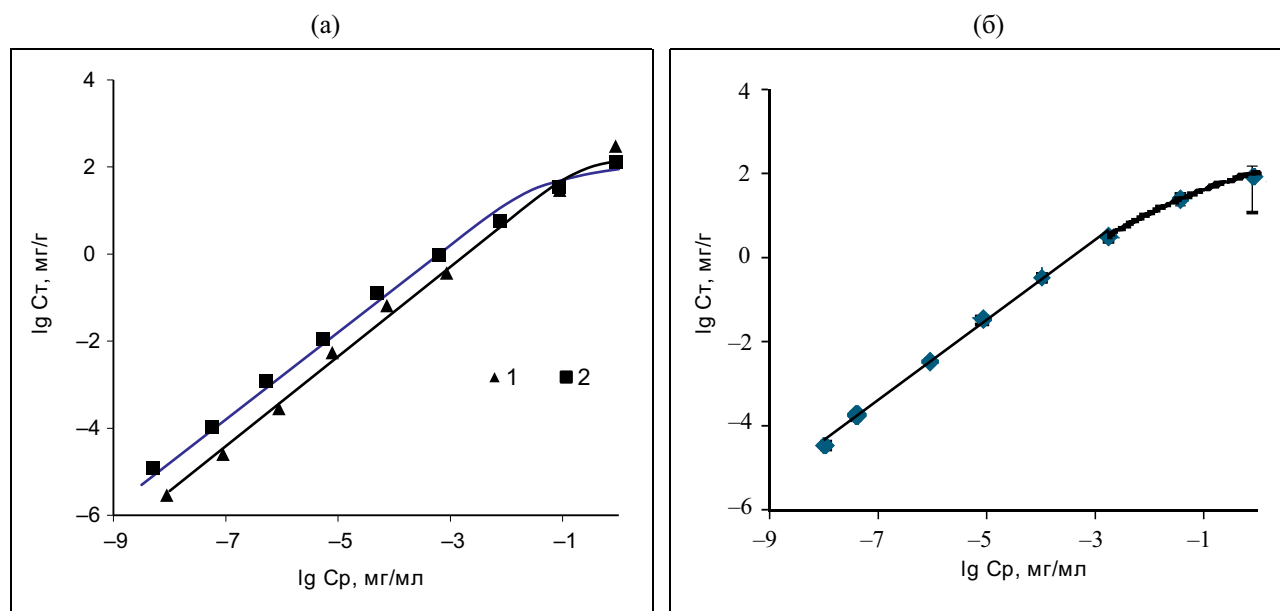


Рис. 1. Изотермы сорбции стронция из водопроводной воды, pH 7.8 ± 0.1 , время контакта фаз 1 неделя: а – ГДТ (1) и НКФ-ГДТ (2) [32]; б – МД-Кл.

линейны в области микроконцентраций стронция. Для количественного описания экспериментальных результатов статистики сорбции стронция сорбентами использовали закон Генри, модели Ленгмюра и Фрейндлиха.

Согласно модели Фрейндлиха, сорбционные центры гетерогенной поверхности обладают разной энергией, и в первую очередь происходит заполнение центров с максимальной энергией. Уравнение изотермы Фрейндлиха имеет вид (12)

$$C_T = K_F C_p^{1/n}, \quad (12)$$

где K_F – константа Фрейндлиха, мл/г; n – параметр.

Изотермы сорбции строили в координатах линейных форм уравнений, обрабатывали их с применением метода наименьших квадратов и определяли количественные характеристики. Константы уравнений Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха приведены в табл. 4. Для оценки выполнения закона Генри в табл. 4 приведен угловой коэффициент зависимости $\lg C_T = \lg K_d + \lg C_p$.

Результаты обработки, представленные в табл. 4, показывают, что на интервале исходных концентраций стронция от 10^{-5} до 10 мг/л наблюдается прямо пропорциональная зависимость между концентрацией стронция в растворе и сорбенте, выполняется закон Генри. При аппроксимации участков изотерм сорбции стронция сорбентами ГДТ, НКФ-ГДТ, МД-Кл прямыми линейными зависимостями коэффициенты корреляции составили соответственно 0.995, 0.998 и 0.997. Поэтому наиболее достоверные значения коэффициентов распределения стронция можно получить из результатов статистической обработки этих участков. Рассчитанные генриевские коэффициенты распределения стронция (K_d) составили соответственно $(6.3 \pm 0.1) \times 10^2$, $(1.0 \pm 0.1) \times 10^3$, $(2.0 \pm 0.2) \times 10^3$ мл/г.

На всем рассматриваемом интервале концентраций стронция изотермы сорбции более удовлетворительно описываются моделью Фрейндлиха. При этом параметры модели Фрейндлиха n близки к 1. Так как сорбенты имеют сорбционные центры разного типа, вероятно, при сорбции стронция проявляется их энергетическая неоднородность. При этом существенного различия в термодинамической выгоде взаимодействия разных сорбционных центров со стронцием нет.

Очевидно, что для сорбентов, имеющих сорбционные центры с близкой сорбционной активностью, независимо от того, химически они однородны или нет, ступени на изотермах сорбции не появляются. А достаточно хорошая аппроксимация изотерм, полученных в широком интервале концентраций стронция в растворе, моделью Фрейндлиха будет подтверждать гетерогенность центров по отношению к сорбату.

Полифункциональный сорбент, имеющий сорбционные центры с отличающейся специфичностью к сорбату

Сорбционные центры одинаковой химической природы. Примером полифункционального сорбента с сорбционными центрами одинаковой химической природы может выступать сорбент ТГ-ТАЦ. Триацетатцеллюлоза (ТАЦ) – инертный носитель, поэтому сорбционными свойствами обладает только нанесенная на ТАЦ фаза гидроксида титана.

Сорбционные центры гидроксида титана представлены различными формами связанной воды: ионами H_3O^+ , концевыми и парными группами ОН. На рис. 2 представлена изотерма сорбции урана из морской воды сорбентом ТГ-ТАЦ. Изотерма имеет сложный ступенчатый вид.

Уран является сложным лабильным сорбатом. Анионные комплексы урана в морской воде характеризуются лабильным равновесием между формами, что было подтверждено типичным видом зависимости $\lg e - \lg [m]$: зависимость линейна в области выполнения закона Генри [34]. Коллоидных форм урана, которые могли бы оказывать влияние на процесс сорбции и вид изотермы сорбции, при рН 8.2 во всем диапазоне изученных концентраций урана не обнаружено. Поэтому поведение урана в морской воде при сорбции ТГ-ТАЦ будет подобно поведению простого сорбата, и ступенчатый вид изотермы связан только с сорбционной неоднородностью сорбента и присутствием в сорбенте центров с разной специфичностью и емкостью по урану. Три ступени с плато на изотерме сорбции свидетельствуют о наличии по крайней мере трех типов сорбционных центров в гидроксида титана, что согласуется с данными потенциометрического титрования и исследованиями форм связанной воды методом ПМР [34].

Таблица 4. Константы сорбции Sr(II), найденные из уравнений Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха

Сорбент	Закон Генри			Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_d , мл/г	угловой коэффициент	r^2	K_L , мл/мг	Γ_∞ , мг/г	r^2	K_F , мл/г	n	r^2
ГДТ	6.3×10^2	1.02 ± 0.07	0.995	42	114	0.924	364	0.985	0.978
НКФ-ГДТ	1.0×10^3	0.98 ± 0.04	0.999	61	143	0.935	284	1.126	0.994
МД-Кл	2.0×10^3	0.95 ± 0.07	0.997	12	140	0.941	235	1.25	0.982

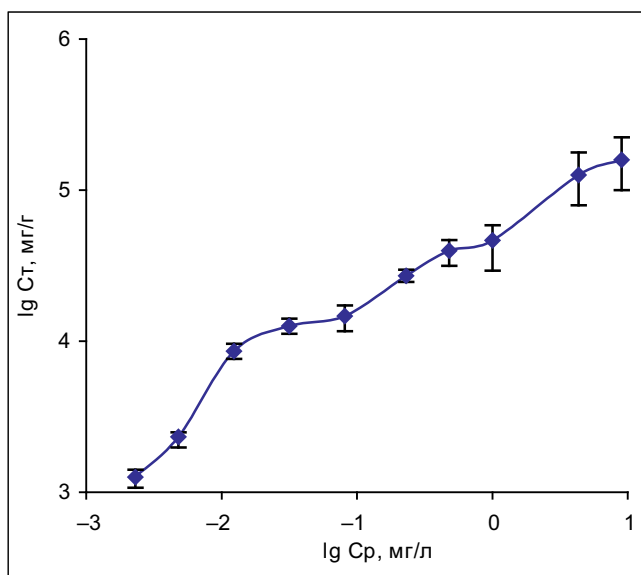


Рис. 2. Изотерма сорбции урана сорбентом ТГ-ТАЦ из морской воды, рН 8.2 [34].

При концентрации урана меньше 0.03 мг/л коэффициент распределения урана не зависит от концентрации урана в растворе и равен 0.64×10^6 мл/г. В области равновесных концентраций урана от 0.03 до 0.1 мг/л наблюдается плато, соответствующее содержанию урана в пленке гидроксида титана $C_{T1}^{\infty} = 15.6$ мг U/г Ti. При увеличении концентрации урана в растворе существует еще одно плато на изотерме в области концентраций 0.5–1.0 мг/л, и соответствующая емкость сорбционных центров гидроксида титана $C_{T2}^{\infty} = 43.7$ мг U/г Ti. Полное насыщение сорбента ТГ-ТАЦ в статических условиях наступает при концентрации урана более 10 мг/л, полная статическая обменная составляет 159 мг U/г Ti.

Первичными центрами ионного обмена у пленочного гидроксида титана в составе ТГ-ТАЦ, также как у гранулированного гидроксида титана ГДТ, являются свободные ионы H_3O^+ . Заполнение ураном наиболее легко доступных сорбционных центров инициирует развитие сорбционного процесса и на других типах сорбционных центров, представляющих собой более прочно связанные в структуре гидроксида титана формы координированной воды. Этими формами являются концевые гидроксильные группы или ол-группы [34].

Для полифункционального сорбента с центрами разной специфичности по отношению к сорбату не всегда могут быть достаточно четко видны ступени на изотерме сорбции в координатах $lg C_T - lg C_p$. Связано это с малым количеством экспериментальных точек на изотерме. В таком случае может наблюдаться отклонение от закона Генри, рассмотренное в работе [16], при условии, что сорбат является простым или сложным лабильным сорбатом. Так, в работе [35] исследована сорбция молибдена гидратированным диоксидом титана марки Т-5. Показано,

что с ростом концентрации молибдена более 10^{-5} моль/л угловой коэффициент изотермы сорбции становится значимо меньше единицы и закон Генри не выполняется. Молибден в растворах азотной и серной кислот представлен лабильными формами, перераспределение между которыми не лимитирует процесс сорбции в статических условиях и не может являться причиной невыполнения закона Генри [36]. Наиболее вероятной причиной отклонения от закона Генри авторами признана неоднородность сорбционных центров сорбента.

Сорбционные центры разной химической природы.

Примером сорбентов с сорбционными центрами разной химической природы могут выступать сорбенты НКФ-Кл и ТГ-Кл. На рис. 3 приведены изотермы сорбции цезия и стронция сорбентами НКФ-Кл и Кл, стронция сорбентами ТГ-Кл и ТФ-НТФМ. Изотермы сорбции цезия НКФ-Кл (рис. 3, а), стронция сорбентами ТГ-Кл (рис. 3, в) и ТФ-НТФМ (рис. 3, г) являются ступенчатыми.

Сорбент НКФ-Кл проявляет себя по отношению к цезию (но не к стронцию) как полифункциональный сорбент с центрами разной специфичности. Сорбенты ТГ-Кл и ТФ-НТФМ по отношению к стронцию ведут себя как полифункциональные сорбенты с центрами также разной специфичности.

Изотермы сорбции клиноптилолитом линейны на области исходных концентраций цезия в растворе до 10 мг/л (рис. 3, а), стронция — до 5 мг/л (рис. 3, б). При более высокой концентрации на изотермах наблюдается плато, связанное с насыщением сорбента. Изотерма сорбции стронция сорбентом НКФ-Кл имеет вид, идентичный изотерме сорбции клиноптилолитом. Ферроцианидная фаза в составе НКФ-Кл не проявляет сродства к стронцию, поэтому сорбция стронция происходит сорбционными центрами клиноптилолита.

У сорбентов НКФ-Кл и ТГ-Кл на изотермах рис. 3, а, в присутствует по 2 ступени с плато различной протяженности, чего нет на изотерме Кл. В табл. 5 представлены коэффициенты распределения (K_d) цезия и стронция сорбентами в различных концентрационных диапазонах, а также статическая обменная емкость (СОЕ).

Несмотря на присутствие в Кл различающихся по химической природе сорбционных центров [41], при сорбции существенного различия в их сродстве к цезию не проявляется. Изотерма линейна в широкой области концентраций с высоким коэффициентом корреляции. Сорбенты НКФ-Кл и ТГ-Кл химически значительно более неоднородны по сравнению с Кл, так как содержат модифицирующие фазы ферроцианида никеля-калия или гидроксида титана.

При получении сорбента НКФ-Кл условия проведения модифицирования клиноптилолита фазой ферроцианида никеля-калия позволяют прививать модифицирующую фазу локально, не закрывая

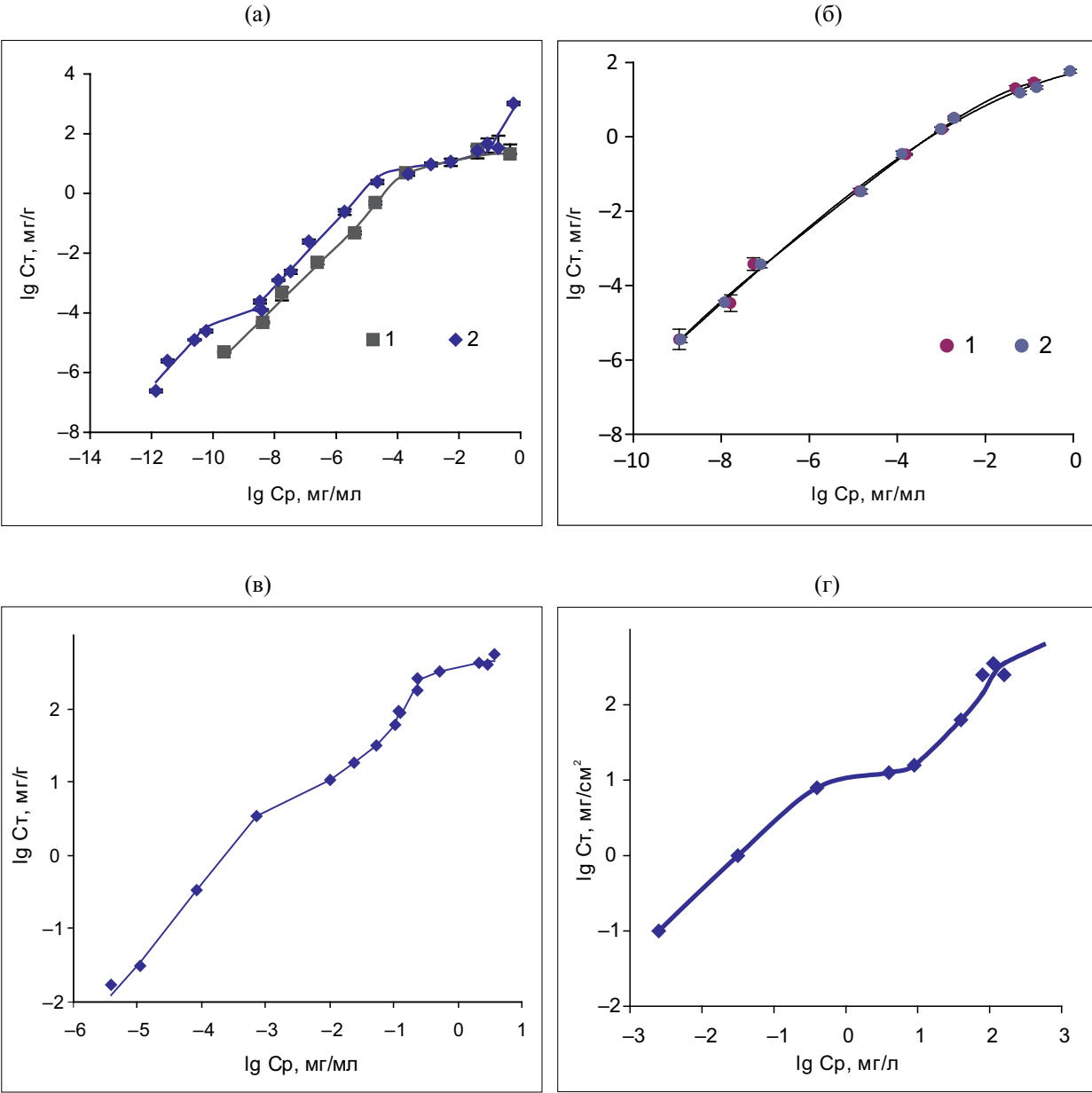
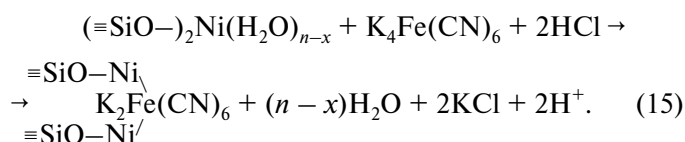
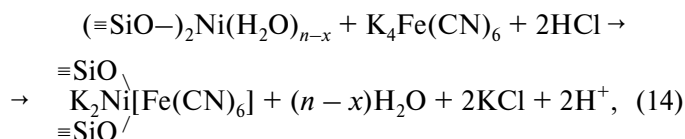
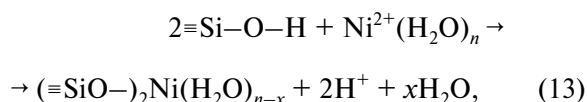


Рис. 3. Изотермы сорбции из водопроводной воды, $pH = 7.8 \pm 0.1$: а – цезия сорбентами Кл (1) и НКФ-Кл (2) по данным работы [37]; б – стронция сорбентами Кл (1) и НКФ-Кл (2) по данным работы [38]; в – стронция сорбентом ТГ-Кл [39]; г – стронция ТФ-НТФМ [40].

Таблица 5. Коэффициенты распределения и статические обменные емкости сорбентов

Сорбат	Сорбент	Количество линейных участков на изотерме	Область исходной концентрации в растворе, мг/л	$\lg K_d$ [мл/г]	COE, мг/г
Цезий	Кл	1	$10^{-5}-10$	4.4 ± 0.5	21 ± 6
	НКФ-Кл	3	$1 \times 10^{-7}-1 \times 10^{-5}$	7.0 ± 1.0	500 ± 60
			$5 \times 10^{-5}-1$	5.7 ± 0.4	
			10^2-10^3	3.2 ± 0.7	
Стронций	Кл	1	$1 \times 10^{-5}-5$	3.5 ± 0.4	59 ± 2
	НКФ-Кл	1	$1 \times 10^{-5}-5$	3.1 ± 0.4	137 ± 12
	ТГ-Кл	2	$10^{-2}-4$	3.8 ± 0.4	550 ± 50
			$20-5 \times 10^2$	2.9 ± 0.2	

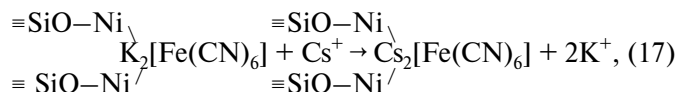
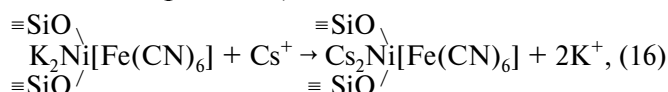
поверхность алюмосиликата полностью. Процесс поверхностного модифицирования на примере клиноптилолита предположительно может быть описан уравнениями (13)–(15):



Образование $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ достоверно подтверждено методом рентгенофазового анализа модифицированного образца НКФ-Кл. На дифрактограмме НКФ-Кл видны рефлексы, характерные для кубической фазы $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$, интенсивность пиков невелика. Очевидно, что доля кристаллической фазы $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ мала и ферроцианидная фаза преимущественно является аморфной. На основании результатов просвечивающей микроскопии с локальным микроанализом образцов НКФ-Кл можно сделать вывод, что при модифицировании клиноптилолита происходит образование ферроцианидов никеля–калия различной стехиометрии. Наиболее вероятной фазой из которых является $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. При модифицировании клиноптилолита образуются две или более ферроцианидных фазы, отличающиеся по химическому составу и имеющих разную термическую устойчивость [37].

Методом ИК спектроскопии было показано, что при модифицировании ферроцианидная фаза покрывает поверхность носителей (клиноптилолита, ГДТ) не полностью, есть доступ к сорбционным центрам носителя: силанольным группам клиноптилолита, изолированным и связанным водородными связями [42], ОН-группам гидроксида титана [32].

Поэтому при сорбции цезия поглощение будет происходить как ферроцианидной фазой [уравнения (16), (17)], так сорбционными центрами клиноптилолита [уравнения (18), (19)]. Сродство центров ферроцианидной фазы к цезию и сорбционных центров алюмосиликатов отличается в 20–100 раз. При сорбции цезия сначала заполняются центры с более высокой специфичностью, затем – с более низкой.



Таким образом, в условиях, когда присутствующие у полифункционального сорбента сорбционные центры по отношению к сорбируемому компоненту проявляют специфичность, отличающуюся в 20–100 раз, на изотермах сорбции могут появляться ступени с плато. Плато соответствует насыщению сорбционного центра. Пологость плато на изотерме и его протяженность зависит от разницы в коэффициентах распределения, характерных для функциональных групп. Чем больше разница в коэффициентах распределения, тем круче ступень и протяженнее плато.

Полученные экспериментальные результаты несколько отличаются от результатов теоретического моделирования, проведенного для бифункционального ионита в работе [20], где было показано, что при разнице в коэффициентах распределения центров в 10 раз выраженного изгиба на изотерме нет, 100 раз – появляется изгиб и небольшое плато на изотерме, в 10000 раз – ярко выраженное плато. На экспериментальных изотермах ступень с плато отчетливо видна уже при отличии коэффициентов распределения центров в 20 раз, а при отличии в 100 раз – плато у ступени становится протяженным. В работе [43] также показано, что при сорбции стронция гуминовой кислотой реализуемые коэффициенты распределения стронция двумя энергетически неоднородными центрами отличаются в 10 раз, и это уже приводит к появлению перегиба на изотерме.

На изотерме сорбции цезия НКФ-Кл (рис. 3, а) имеется подъем (часть незавершенной ступени) в области высоких концентраций цезия в растворе. Такой подъем отсутствует на изотерме сорбции цезия клиноптилолитом, что обеспечивает модифицированному сорбенту НКФ-Кл более высокую сорбционную емкость по цезию. Аналогичный участок присутствует на изотерме сорбции цезия сорбентом НКФ-Гл и отсутствует на изотерме сорбции цезия кварц-глауконитовым концентратом (см. ниже). Этот участок изотермы не может быть связан с работой сорбционных центров носителей – клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата. Также он не может быть связан с сорбционными центрами ферроцианида никеля–калия, так как ферроцианидная фаза в сорбенте НКФ-Кл составляет 9.0, а в НКФ-Гл – 6.0 мас%, и она не может обеспечить установленную экспериментально емкость.

На возможность нестехиометрической сорбции и ранее указывали исследователи [21]. Причины

появления на изотермах сорбции ступени или части незавершенной ступени в области высоких концентраций компонента в растворе будут обсуждены ниже.

Неоднородность сорбата

Второй причиной появления ступеней на изотермах сорбции может быть неоднородность сорбата. Эта причина была достаточно подробно описана в ряде работ [44–51]. В работе [44] показана возможность применения изотерм сорбции в координатах $\lg \varepsilon - \lg m$ для определения числа разносорбирующихся форм микрокомпонента при условии замедленного восстановления межсортового равновесия, нарушаемого внесением сорбента.

Для инертного сорбата, имеющего несколько разносорбирующихся форм состояния, на изотермах сорбции будут появляться ступени. Число ступеней будет соответствовать числу сорбируемых форм. Сначала сорбент извлекает те формы, к которым обладает большим сродством, затем в процесс вовлекаются и менее сорбируемые формы. При этом ступень соответствует исчерпанию данной сорбируемой формы в растворе [44]. Ступенчатая изотерма сорбции микроколичеств иттрия-91 тонкослойным неорганическим сорбентом на основе оксигидрата рутения приведена в работе [45]. Показано, что число разносорбирующихся форм иттрия в растворе не менее трех. Для иттрия такими разносорбируемыми формами являются гидролизированные формы, равновесие между которыми не устанавливается или вообще отсутствует [44].

На рис. 4 приведены изотермы сорбции ^{207}Bi из челекенской воды тонкослойным сульфидом меди

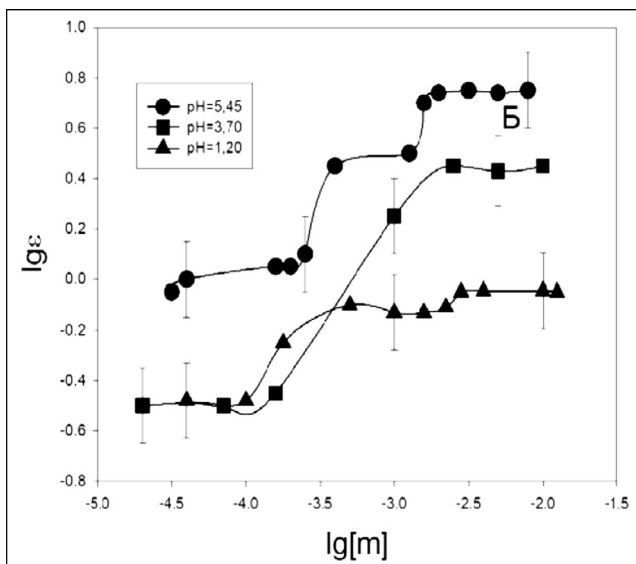


Рис. 4. Изотермы сорбции ^{207}Bi из термальных вод полуострова Челекен тонкослойным сульфидом меди на основе целлюлозы в зависимости от pH при введении метки ^{207}Bi из азотнокислого раствора [50].

на основе целлюлозы в зависимости от pH при введении метки ^{207}Bi из азотнокислого раствора [50]. Способ получения сульфида меди описан в работ [51]. Сложный состав термальных вод полуострова Челекен обуславливает многообразие форм состояния висмута в растворе. Влияние на формирование комплексных форм висмута оказывают не только анионы, но и щелочные катионы, присутствующие в растворе. По виду изотерм сорбции можно проследить, как меняется состав сорбируемых форм висмута в зависимости от pH раствора. Ступенчатая изотерма сорбции ^{207}Bi при pH 5.45 свидетельствует о присутствии в растворе трех сорбируемых форм висмута.

Анализ статистики сорбции ионных форм микрокомпонентов катионитом в присутствии коллоидных форм сорбата выполнен в работе [50]. Изменение фазового состава сорбата, возникновение или исчезновение истинного коллоида приводят к резкому скачку на изотерме сорбции в координатах $\lg \varepsilon - \lg [m]$ [50, 52, 53].

В работе [54] исследовано влияние форм состояния кобальта в растворах в присутствии гуминовых кислот на вид изотерм сорбции в координатах $\lg K_d - \text{pH}$ [54]. В работе проанализирована модель распределения комплексов Co^{2+} , CoAc^+ , CoCl^+ , $\text{Co}(\text{OH})^+$, $\text{Co}(\text{OH})_2^0$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ между раствором и сорбентом в рамках представлений о поверхностном комплексообразовании. Обзор, характеризующий современное состояние исследований в области комплексобразования и сорбционных процессов в системах с ГК, представлен в работе [55].

Химическое преобразование сорбента в процессе сорбции с образованием новых фаз

Причиной появления ступеней на изотермах сорбции может стать химическое преобразование сорбента в процессе сорбции, связанное с протеканием гетерогенной ионообменной реакции (ГИОР). В результате такого преобразования сорбент в процессе сорбции может превращаться в химически неоднородный, полифункциональный сорбент.

ГИОР на поверхности сорбента протекает в сторону образования соединений с меньшим произведением растворимости, чем исходный сорбент. Протекание ГИОР на гранулированных ферроцианидах при сорбции ионов металлов из растворов показано Вольхиным В.В. и соавторами [56–58]. Иногда сорбция на неорганических сорбентах протекает с образованием твердых растворов, но возможно и образование новых индивидуальных фаз на внешней или внутренней поверхности сорбента. Так, продукты ГИОР на сульфидах представляют собой смесь индивидуальных сульфидов или твердых растворов [22].

В работе [59] предложены три возможных механизма взаимодействия сорбата с твердым веществом: растворение сорбента и осаждение новой фазы в объеме раствора, растворение сорбента

и осаждение новой фазы на поверхности старой фазы (эпитаксиальное осаждение), химическая реакция на границе раздела двух фаз. Эпитаксиальное наращивание на силикагеле исследовали в работе [60]. Алесковский В.Б. показал, что для силикагелей характерна стадия медленного растворения и взаимодействия растворенного кремнезема с ионами раствора (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} и др.) с образованием труднорастворимых силикатов и их последующем наложении на сорбент. Вопросы ионного обмена, сопровождающего образованием новых фаз, также рассматривались в работах [21, 61, 62].

Признаком химического преобразования сорбента в процессе сорбции может являться достоверное отличие углового коэффициента изотермы $\lg C_t - \lg C_p$ в пределах погрешности определения от 1: угловой коэффициент становится выше 1. Формируемая в процессе сорбции фаза обладает более высоким сродством (более высоким коэффициентом распределения) к сорбируемому компоненту, чем исходный сорбент. При использовании одного и того же сорбента состав и количество формируемой фазы при химическом преобразовании в процессе сорбции будут зависеть от состава раствора, соотношения объема раствора и количества вносимого в раствор сорбента.

Рассмотренная в разделе причина отклонения от закона Генри в какой-то степени согласуется с причиной № 4 в табл. 1, связанной с химическим составом сорбента, зависящим от $[m]$. При этом автор работы [16] рассматривал неоднородность состава сорбента, связанную с его приготовлением, когда состав сорбента во всем объеме частицы может отличаться, и анализировал зависимости в координатах $\lg e - \lg [m]$. В контексте данного раздела статьи рассматривается не исходная неоднородность сорбента, появляющаяся при синтезе, а неоднородность сорбента, формируемая в процессе сорбции в результате протекания ГИОР.

Следует отметить, что причиной изменения углового коэффициента изотермы может быть также отсутствие равновесия в системе. Поэтому для обсуждения формы изотермы нужны доказательства равновесности процесса сорбции.

Изотермы сорбции при химическом преобразовании сорбента могут иметь очень резкий изгиб и плато. Примером может служить изотерма сорбции цезия кальциевой формой сорбента НКФ-Кл (рис. 5).

Угловой коэффициент линейного участка изотермы равен 1.3 ± 0.1 , тогда как угловой коэффициент изотермы сорбции НКФ-Кл на этой области концентраций цезия равен 0.96 ± 0.07 . Протекание ГИОР на кальциевой форме сорбента НКФ-Кл приводит к формированию ступени с изгибом и протяженного плато на изотерме сорбции. Коэффициент распределения цезия сформированной в процессе сорбции фазой составляет 9.7×10^5 мл/г и превышает коэффициент распределения цезия сорбентом

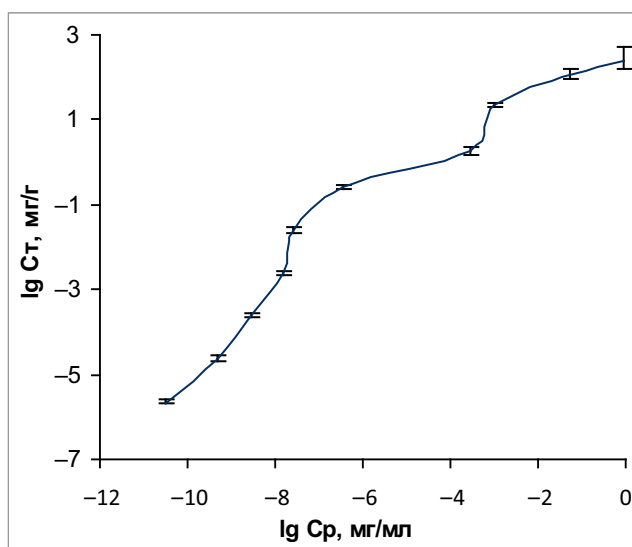


Рис. 5. Изотермы сорбции цезия из водопроводной воды сорбентом НКФ-Кл (кальциевая форма). pH 7.4 ± 0.1 , время контакта фаз 1 неделя.

НКФ-Кл в этой же области концентраций цезия в растворе — 4.0×10^4 мл/г.

Смена механизма сорбции

Степень на изотерме сорбции может быть связана со сменой одного механизма поглощения сорбата твердой фазой на другой при условии последовательной реализации различных механизмов сорбции. Ионный обмен на сорбционных центрах может сменяться ГИОР или осаждением новых фаз из компонентов раствора в поровом пространстве сорбента. В общем случае в образовании этих фаз участвуют сорбат, компоненты сорбента, компоненты раствора.

Осаждение новых фаз в поровом пространстве сорбентов с участием компонентов сорбента

Процесс сорбции может начинаться как ионный обмен и удовлетворительно описываться законом Генри в области микроконцентраций сорбата в растворе, но как только происходит превышение произведения растворимости по вновь образующейся фазе в приповерхностном слое сорбента, реакция переходит в ГИОР.

В работе [63] нами исследован механизм поглощения цезия и стронция модифицированным сорбентом НКФ-Кл из растворов с высокой концентрацией сорбата. Показано, что ионный обмен цезия и стронция на сорбенте НКФ-Кл переходит в ГИОР с участием компонентов раствора и химическим преобразованием поверхности. ГИОР протекает не только на внешней поверхности сорбента, но и в поровом пространстве. Химическое преобразование поверхности подтверждено методами электронной микроскопии и определения удельной поверхности материалов.

Любой сорбент обладает какой-то, пусть даже очень низкой, растворимостью и может поставлять ионы в приповерхностный слой сорбента и свое поровое пространство. Количество таких ионов невелико, но при достаточной для создания пересыщения в растворе концентрации сорбата по вновь образующейся фазе возможно образование таких новых фаз на поверхности и в поровом пространстве сорбентов. Количество осажденной фазы будет определяться концентрациями компонентов, принимающих участие в образовании осаждаемой фазы, и особенностями пористости сорбентов. Образование фаз происходит в микропорах и мелких мезопорах сорбентов. В условиях минимального пересыщения такой процесс термодинамически более выгоден, чем образование осадков в объеме раствора. В условиях высоких концентраций сорбата в растворе (более 1 г/л), более высоких степеней пересыщения, недостаточности порового пространства образование фазы возможно на внешней поверхности сорбента.

Выше для сорбента НКФ-Кл было показано, что в области высоких концентраций цезия ≥ 100 мг/л на изотерме (рис. 3, а) наблюдается ступень, которая не может быть связана с работой сорбционных центров. Интересным является и то, что такая ступень наблюдается при сорбции цезия всеми ферроцианидными сорбентами, полученными методом поверхностного модифицирования сорбционно-активных пористых носителей (гидратированного диоксида титана, клиноптилолитов разных месторождений, глауконита). На рис. 6 представлены изотермы сорбции цезия сорбентами НКФ-ГДТ и НКФ-Гл. Линейные участки изотерм обрабатывали методом наименьших квадратов. Характеристики

процесса сорбции цезия сорбентами НКФ-ГДТ, Гл и НКФ-Гл представлены в табл. 6. СОЕ — экспериментально достигнутая статическая обменная емкость.

Из табл. 6 видно, что реализуемые в области концентраций цезия 50–1000 мг/л коэффициенты распределения цезия для всех сорбентов НКФ-ГДТ, НКФ-Кл, НКФ-Гл совпадают в пределах погрешности. Сорбенты после сорбции цезия исследовали методом рентгенофазового анализа. В составе сорбентов не обнаружено продукта молекулярной сорбции CsCl. Угловой коэффициент линейного участка изотерм в этой области концентраций ниже 1.

Рассчитанные значения достигнутой на отдельном участке СОЕ и параметры сорбционного сродства использовали для построения теоретической изотермы Ленгмюра, используя уравнение Ленгмюра [6] для трех типов сорбционных центров разной энергии и емкости:

$$C_T = \frac{K_{L1} \cdot C_p \cdot \Gamma_{\infty,1}}{1 + K_{L1} \cdot C_p} + \frac{K_{L2} \cdot C_p \cdot \Gamma_{\infty,2}}{1 + K_{L2} \cdot C_p} + \frac{K_{L3} \cdot C_p \cdot \Gamma_{\infty,3}}{1 + K_{L3} \cdot C_p}. \quad (20)$$

На рис. 6, а представлены экспериментальная изотерма сорбции цезия НКФ-ГДТ и теоретически рассчитанная изотерма сорбции цезия (кривая 2), полученная в предположении о заполнении трех сорбционных центров согласно уравнению Ленгмюра. Из рис. 6 видно, что сорбция цезия на первой и второй ступени удовлетворительно описывается изотермой Ленгмюра при условии последовательного заполнения сорбционных центров. Для третьего типа сорбционных центров закон Генри не выполняется

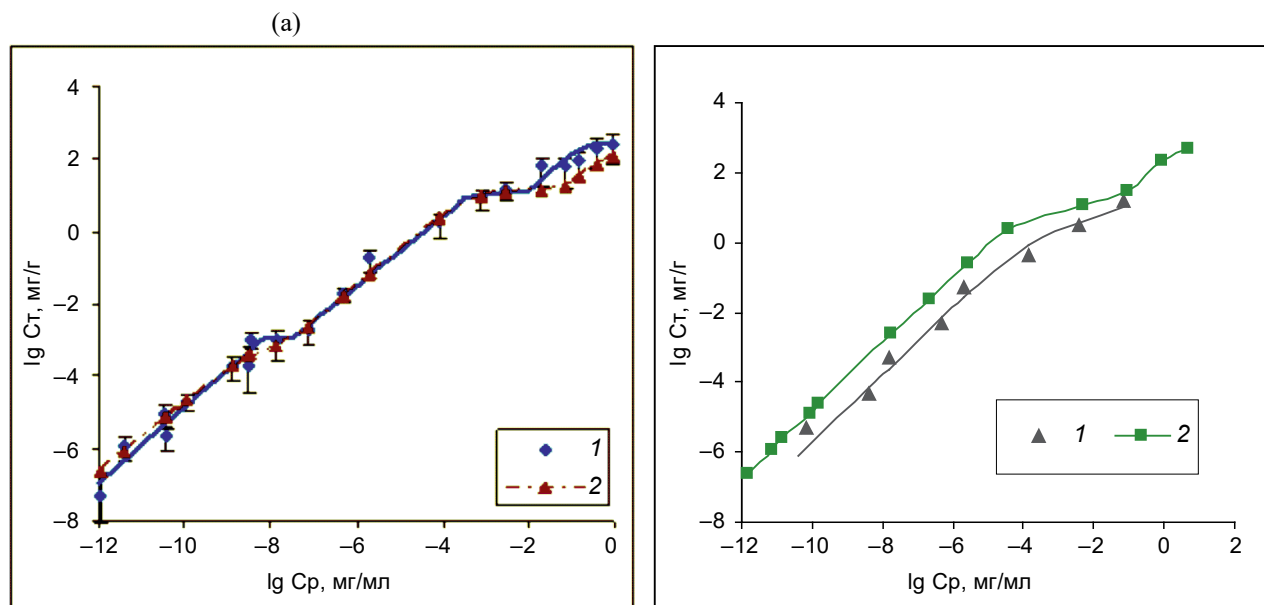


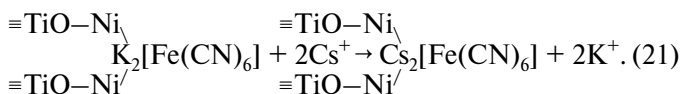
Рис. 6. Изотермы сорбции цезия из водопроводной воды сорбентами: а — НКФ-ГДТ (1 — экспериментальная кривая, 2 — теоретическая) [64]; б — Гл (1) и НКФ-Гл (2), по данным работы [37]. рН 7.8 ± 0.1 , время контакта фаз 1 неделя.

Таблица 6. Характеристики процесса сорбции цезия сорбентами НКФ-ГДТ, Гл и НКФ-Гл

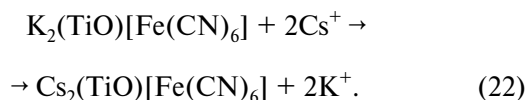
Сорбент	Номер линейного участка изотермы	Параметры уравнения $\lg C_T = \lg K_d + a \lg C_p$		Область концентраций, мг/л	Достигнутая на отдельном участке СОЕ, мг/г	Параметр сорбционного сродства K_L , мл/мг
		$\lg K_d \pm \Delta \lg K_d$	$a \pm \Delta a$			
НКФ-ГДТ	1	5.6 ± 1.0	1.0 ± 0.1	$2 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-4}$	0.001	2.14×10^8
	2	4.2 ± 0.6	0.9 ± 0.1	$5 \times 10^{-3} - 5$	14.6	2260
	3	2.4 ± 0.1	0.48 ± 0.08	50–500	255	1.01
Гл	1	3.1 ± 0.6	0.8 ± 0.2	$10^{-5} - 1$	15	292
НКФ-Гл	1	4.7 ± 0.3	0.95 ± 0.02	$10^{-7} - 1$	11.9	1.4×10^4
	2	2.3 ± 0.3	0.7 ± 0.3	$10^2 - 10^3$	208	0.94

и тангенс угла наклона прямолинейного участка равен 0.48 ± 0.08 . Очевидно, что изотерма Ленгмюра не может быть использована для описания сорбции цезия в области концентраций свыше 50 мг/л, и механизм сорбции в этой области отличается от механизмов сорбции цезия при более низких концентрациях.

Механизм поглощения цезия сорбентом НКФ-Кл был исследован в работах [63, 65], НКФ-ГДТ – в работах [64, 66]. В области микроконцентраций цезия до 5×10^{-3} мг/л сорбция НКФ-ГДТ предположительно протекает по ионообменному механизму за счет обмена цезия на калий в фазе смешанного ферроцианида никеля-калия по уравнению (21):

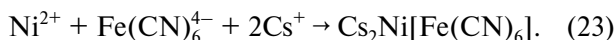


При концентрациях цезия в растворе 5×10^{-3} –50 мг/л цезий сорбируется фазой ферроцианида калия–титанила по уравнению (22):



В области высоких концентраций цезия в растворе высокая степень замещения калия в структуре смешанных ферроцианидов никеля–калия и калия–титанила приводит к гетерогенной ионообменной реакции и перерождению ферроцианидных фаз, вследствие чего меняются текстура и пористость поверхности.

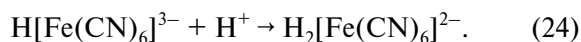
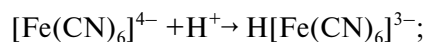
При концентрации цезия в растворе >50 мг/л поглощение цезия сорбентом НКФ-ГДТ происходит преимущественно за счет осаждения в мезопорах сорбента размером 3.5–5.0 нм труднорастворимого ферроцианида никеля–цезия по реакции (23) или ферроцианидов более сложного состава:



После синтеза сорбента НКФ-ГДТ методом поверхностного модифицирования в поровом

пространстве сорбента остается $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Методом ИК спектроскопии подтверждена убыль гексацианоферрат-иона в составе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из фазы сорбента и расходование его на образование ферроцианида никеля–цезия при осаждении.

В работе [67] показано, что в кислой среде наблюдается равновесие (24), в результате которого образуется ион $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$:



При получении поверхностно-модифицированных ферроцианидных сорбентов на основе клиноптилолита в кислой среде клиноптилолит сорбирует ион $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, происходит также молекулярная сорбция $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Присутствие молекулярно адсорбированного $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ также подтверждено ИК спектроскопией.

При промывке сорбента в процессе синтеза с внешней поверхности и поверхности макропор молекулярно адсорбированные продукты могут удаляться. Однако в мелких мезопорах и микропорах они остаются и выполняют роль осадителя. При концентрации цезия в растворе ≥ 100 мг/л происходит осаждение ферроцианидных фаз сложного состава в мелких мезопорах и микропорах НКФ-Кл. ГИОР и осаждение протекают с участием компонентов раствора (натрия, кальция и железа) [63]. Осаждение смешанных ферроцианидных фаз сложного состава, включающих несколько ионов (4 связи ферроцианид-иона могут быть заняты 3–4 различными ионами), более вероятно. Для таких ферроцианидов растворимость ниже, чем для нормальных и смешанных ферроцианидов никеля–калия [67].

Вклад осаждения в суммарную степень извлечения будет зависеть от концентрации сорбата в растворе. При увеличении концентрации сорбата в растворе вклад осаждения будет увеличиваться. Так, при концентрации цезия 100 мг/л вклад осаждения для сорбента НКФ-ГДТ составляет около 10%. При концентрации цезия 1000 мг/л вклад осаждения составит около 95%.

В условиях, когда осаждение новых фаз в поровом пространстве сорбентов вносит основной вклад в сорбцию, на изотерме сорбции в области высоких концентраций сорбата в растворе появляется ступень с плато. Выраженное плато будет свидетельствовать об исчерпании возможности дальнейшего осаждения в порах сорбента. Угловой коэффициент линейного участка ступени будет отличаться от 1. При дальнейшем увеличении концентрации сорбата осадок может образовываться в объеме раствора

Если произведение растворимости по вновь образующейся фазе превышено, но концентрация сорбата недостаточна для образования такого количества фазы, которое полностью заполнит микропоры и мелкие мезопоры сорбента, то на изотерме появится только подъем без полки.

Если вклад осаждения мал, то в области высоких концентраций сорбата в растворе отдельный участок на изотерме сорбции не появляется и изотерма может быть удовлетворительно описана в рамках моделей Ленгмюра или Фрейндлиха.

Осаждение новых фаз из компонентов раствора в поровом пространстве сорбента

Сорбент принимает участие в процессе только как пористое тело, образование новой фазы происходит из сорбата и компонентов раствора. В данном случае отсутствует ГИОР.

Образование новых фаз в поровом пространстве сорбентов возможно только из компонентов раствора. При невысокой степени пересыщения раствора образование новых фаз с участием сорбата и компонентов раствора происходит на поверхности и поровом пространстве сорбента. Если концентрация сорбата в растворе такова, что степень пересыщения по формирующейся фазе будет высокой, то фаза образуется в объеме раствора. На изотермах сорбции появляется резкий подъем в области высоких концентраций сорбата.

На рис. 7 приведены изотермы сорбции стронция сорбентами НКФ-Гл и НКФ-Кл из морской воды. В области концентраций стронция 10^{-5} – 100 мг/л происходит ионообменное поглощение стронция сорбентами. Выполняется закон Генри и угловой коэффициент изотерм равен 0.96 ± 0.07 и 0.99 ± 0.03 . Рассчитанные по результатам математической обработки линейного участка изотермы генриевские коэффициенты распределения составили 56 ± 11 и 350 ± 28 . Область на изотерме, выделенная красным овалом, соответствует образованию осадка в объеме раствора.

Можно выделить область концентраций стронция в растворе, при которой происходит увеличение коэффициентов распределения стронция сорбентами НКФ-Гл и НКФ-Кл из морской воды до 1.7×10^3 и 1.4×10^3 мл/г соответственно, а содержания стронция в сорбентах — до 161 и 157 мг/г без образования

осадка в объеме раствора. Коэффициенты распределения стронция и содержание стронция в сорбентах НКФ-Кл и НКФ-Гл сопоставимы. Такого увеличения коэффициента распределения не наблюдается для сорбента Кл, а осадок образуется только в растворе.

Для выявления причин увеличения коэффициентов распределения и содержания стронция в сорбентах проводили теоретическое исследование форм состояния стронция в морской воде и возможности образования сульфата и карбоната стронция. Стронций в растворе может быть представлен в виде аква-ионов, гидроксокомплексов, карбонатных, сульфатных, хлоридных и фторидных комплексов. С учетом возможности образования комплексных соединений была построена зависимость форм состояния стронция в морской воде от pH (рис. 8). Для расчета форм состояния стронция использовали значения констант устойчивости комплексных соединений стронция [68]. При построении зависимости не учитывали образование комплексов лигандов

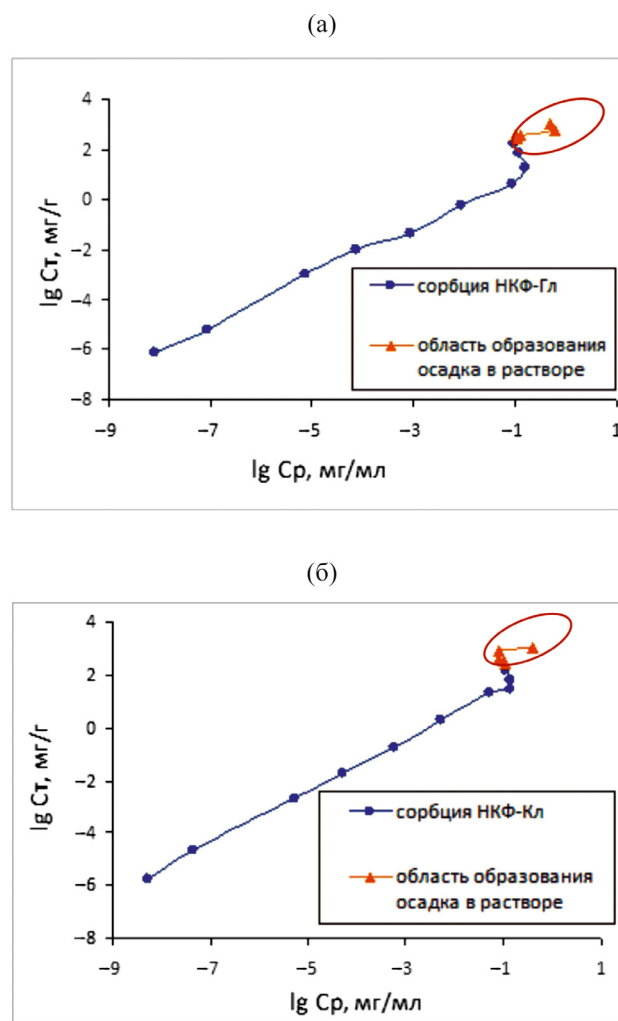


Рис. 7. Сорбция стронция сорбентами НКФ-Гл (а), НКФ-Кл (б) из морской воды, pH 8.0 ± 0.1 .

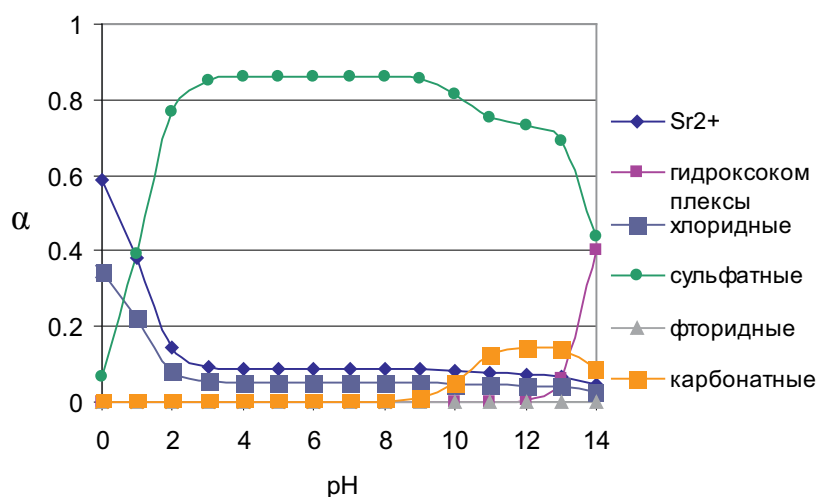


Рис. 8. Зависимость форм состояния ^{90}Sr в морской воде от pH.

с другими химическими элементами, что уменьшает концентрацию лиганда.

При pH 8.0 в морской воде содержится 85% стронция в виде сульфатных комплексов и 10% находится в виде ионов, остальная доля приходится на хлоридные комплексы.

На рис. 9 представлены кривые растворимости сульфата и карбоната стронция с учетом комплексообразования и без него. Для расчета использовали значения произведений растворимости, приведенные в справочнике [68]: $\text{PP}(\text{SrSO}_4) = 3.2 \times 10^{-7}$ и $\text{PP}(\text{SrCO}_3) = 1.1 \times 10^{-10}$. Концентрации лигандов составляли: сульфат-иона — 0.028,

хлорид-иона — 0.545, карбонат-иона — 0.0025, фторид-иона — 0.000053 моль/л.

С учетом растворимости был проведен анализ зависимости доли стронция, осажденного в форме сульфата и карбоната стронция, от pH морской воды при различных концентрациях стронция. На рис. 10 приведены зависимости доли осажденного сульфата и карбоната стронция от pH раствора и концентрации стронция в растворе с учетом стронция, участвующего в комплексообразовании.

Согласно представленным зависимостям, при естественной концентрации стронция в морской воде (3 мг/л) при pH 8.0 образования осадков

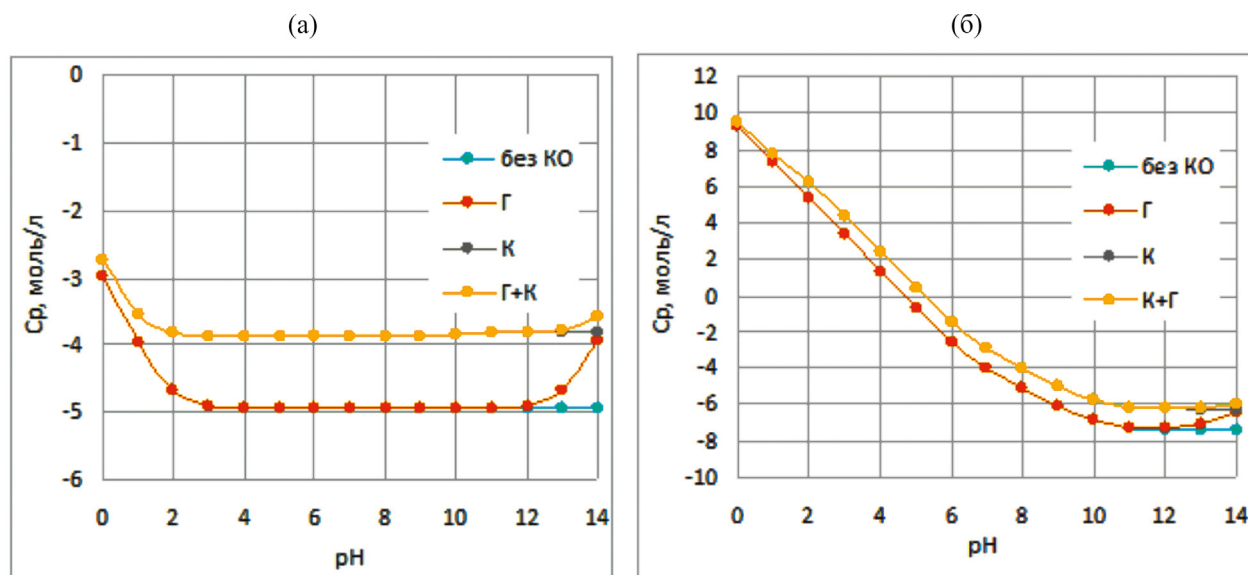


Рис. 9. Кривые растворимости сульфата стронция (а) и карбоната стронция (б) с учетом комплексообразования (К), образования гидрохсоккомплексов (Г), суммарно комплексов и гидрохсоккомплексов (Г+К) и без учета комплексообразования (без КО).

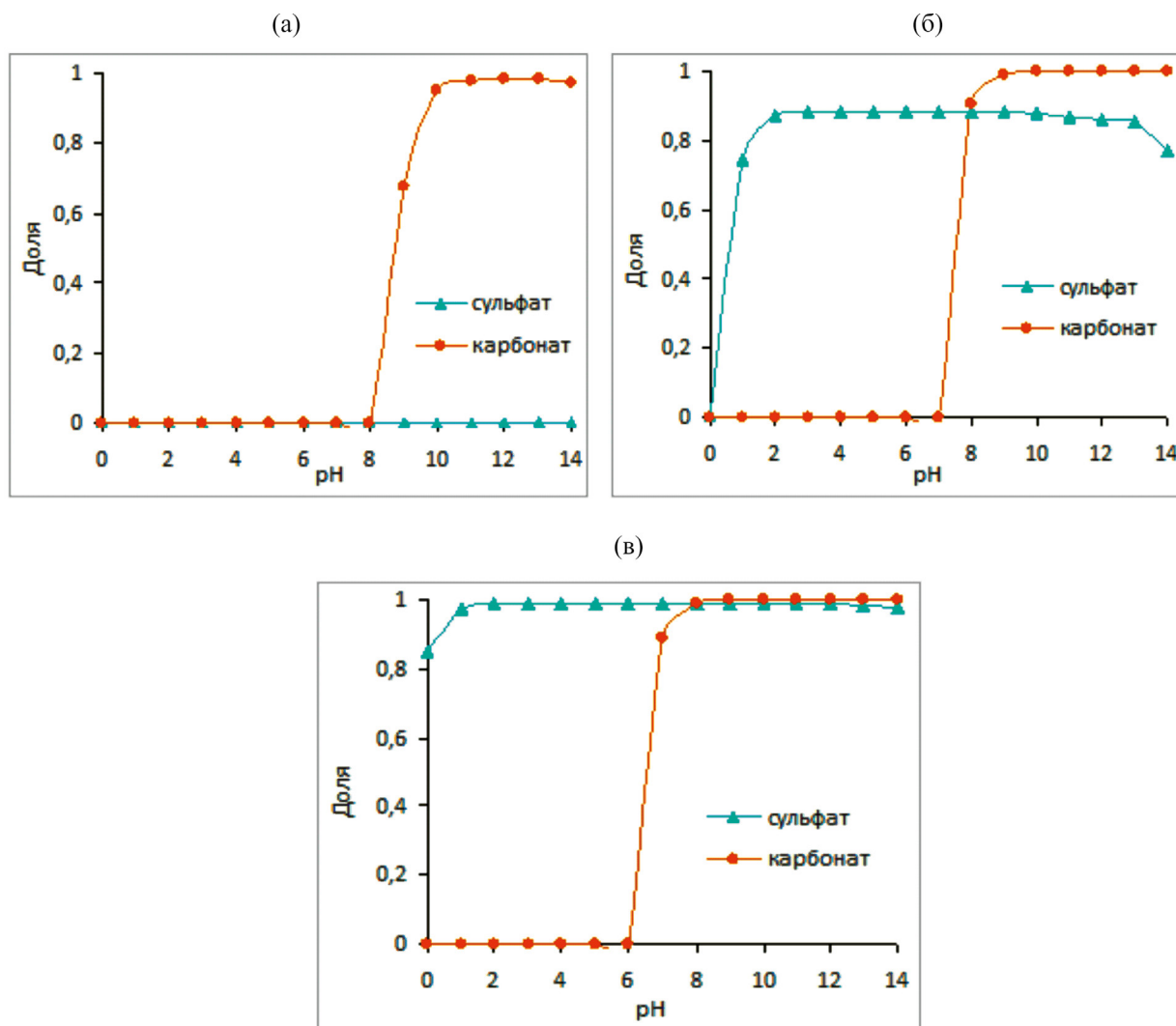


Рис. 10. Зависимость доли осажженных сульфата и карбоната стронция от pH морской воды и концентрации стронция в растворе: а – естественное содержание стронция в морской воде 0.003 мг/л, б – концентрация стронция 100 мг/л, в – концентрация стронция 1000 мг/л.

Таблица 7. Характеристики пористости сорбентов

Сорбент	Метод ВЈН (по десорбции азота)			Метод БЭТ	Метод V-T		
	удельная поверхность, м ² /г	объем пор, см ³ /г	диаметр пор, нм	удельная поверхность, м ² /г	объем микропор, см ³ /г	площадь микропор, м ² /г	внешняя поверхность, м ² /г
Кл	31.8 ± 1.6	0.082 ± 0.008	3.7 ± 0.4	21 ± 1	(2.0 ± 0.2) × 10 ⁻³	4.4 ± 0.2	16.1 ± 0.8
НКФ-Кл	26.9 ± 1.3	0.059 ± 0.006	4.0 ± 0.4	56 ± 2	(1.9 ± 0.2) × 10 ⁻²	37.2 ± 1.9	19.0 ± 0.9
НКФ-Гл	9.8 ± 0.5	0.040 ± 0.004	3.4 ± 0.3	40.0 ± 2.0	(1.0 ± 0.1) × 10 ⁻²	17.5 ± 1.0	22.4 ± 1.0

не наблюдается. При увеличении концентрации стронция в морской воде до 100 мг/л при pH 8.0 возможно осаждение около 80% образующегося сульфата стронция и 100% карбоната стронция. Если концентрацию вносимого стронция увеличить до 1000 мг/л, при pH 8.0 будет осаждаться около 100% сульфата стронция и 100% карбоната стронция.

Таким образом, при концентрации стронция в морской воде ≥ 100 мг/л возможно осаждение смешанных фаз сульфата и карбоната стронция. Становится очевидным, что участки изотермы сорбции стронция НКФ-Кл и НКФ-Гл в этой области концентраций связаны с осаждением карбонатов и сульфатов стронция согласно кривым растворимости. На изотермах сорбции можно выделить

область концентраций стронция, при которой сульфат и карбонат стронция образуются в микропорах сорбентов, а в объеме раствора осадок отсутствует. Такой процесс образования сульфата и карбоната стронция в микропорах нехарактерен для сорбента Кл в связи с отличием его пористости и в 10 раз меньшим объемом микропор. Характеристики пористости сорбентов приведены в табл. 7.

Можно предположить, что резкий подъем и ступень на изотерме сорбции в области высоких концентраций связаны со сменой механизма поглощения стронция: ионный обмен сменяется процессом осаждения смешанных фаз карбоната и сульфата стронция в поровом пространстве сорбентов. В условиях высокой концентрации стронция процесс осаждения приводит к полному заполнению микропор сорбентов и образованию осадка в объеме раствора, что отмечено на изотерме. В общем случае угол наклона участка, соответствующего осаждению в порах сорбента, на изотерме в координатах $\lg C_T - \lg C_p$ может быть как выше, так и ниже 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировав экспериментальные и литературные данные, можно обобщить причины, вызывающие появление ступеней с плато различной протяженности на изотермах сорбции. Такими причинами могут являться:

- полифункциональность сорбента, присутствие сорбционных центров с достаточно сильно различающейся специфичностью к сорбату. Плато на изотермах может быть узкое и протяженное. Чем больше разница в коэффициентах распределения сорбата центрами, тем шире плато на изотерме;

- неоднородность сорбата, присутствие сорбируемых инертных форм состояния сорбата. Каждая из инертных форм сорбируется со своим отличающимся коэффициентом распределения;

- химическое преобразование сорбента в процессе сорбции с образованием новых фаз. При превышении произведений растворимости возможно протекание ГИОР на внешней и внутренней поверхности сорбента с образованием новых фаз, в том числе с участием компонентов раствора;

- смена механизмов сорбции. Последовательная реализация различных механизмов сорбции может приводить к появлению ступеней на изотермах сорбции. Изменение механизма сорбции с ионного обмена и ГИОР на осаждение новых фаз на поверхности и в поровом пространстве сорбента может быть причиной появления ступеней в области высоких концентраций сорбируемого компонента в растворе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (базовая часть государственного задания, проект № FEUZ-2023-0013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панарин В.Ю., Баум Е.А., Ланин С.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 3. С. 367–375.
2. Eucken A. // Verhandl. Deutsch. Phys. Ges. 1914. Bd 16. S. 345–362.
3. Polanyi M. // Verhandl. Deutsch. Phys. Ges. 1914. Bd 16. S. 1012–1016.
4. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. 1916. Vol. 38. P. 2221–2295.
5. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. 1917. Vol. 39. P. 1848–1906.
6. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. 1918. Vol. 40. P. 1361–1403.
7. Поляков Е.В. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 2. С. 159–166.
8. Freundlich H.M.F. // J. Phys. Chem. 1906. Vol. 57. P. 385–471.
9. Темкин М.И. // ЖФХ. 1941. Т. 15. С. 296–332.
10. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. P. 309–319.
11. Redlich O., Peterson D.L. // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 1024–1026.
12. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. // Proc. Acad. Sci. USSR. Phys. Chem. Sect. 1947. Vol. 55. P. 331–333.
13. Henry W. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1803. Vol. 93. P. 29–274.
14. Воронина А.В., Бетенеков Н.Д., Недобух Т.А. Прикладная радиоэкология: учебное пособие. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. Изд. 2-е, перераб. 224 с.
15. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. С. 250.
16. Егоров Ю.В. // Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М.; Л.: Наука, 1965. С. 113–117.
17. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J. and Siemieniewska T. // Pure Appl. Chem. 1985. Vol. 57. N 4. P. 603–619.
18. Sing K.S.W. // Pure Appl. Chem. 1982. Vol. 54. N 11. P. 2201–2218.
19. Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. // Pure Appl. Chem. 2015. Vol. 87. N 9–10. P. 1051–1069.

20. *Иониты в химической технологии* / Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
21. *Белинская Ф.А., Милицина Э.А.* // Успехи химии. 1980. Т. 59. Вып. 10. С. 1904–1936.
22. *Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А., Бойчинова Е.С., Малофеева Г.И.* // Неорганические сорбенты. Ионный обмен: Сб. работ / Под ред. М.М. Сенявина. М.: Наука, 1981. С. 25–44.
23. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.
24. *Вольхин В.В., Львович Б.И.* // Химия и технология неорганических сорбентов: Межвуз. сб. науч. тр. Пермь, 1976. С. 68–73.
25. *Белинская Ф.А.* // Ионный обмен и ионометрия / Под ред. Б.П. Никольского. Л., 1988. Вып. 6. С. 17–42.
26. *Белинская Ф.А.* // Академик Б.П. Никольский. Жизнь. Труды. Школа / Под ред. А.А. Белюстина, Ф.А. Белинской. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2000. С. 179–195.
27. *Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Семенищев В.С., Блинова М.О.* Патент RU 2746194. 2021. // Б.И. 2021. № 2.
28. *Рыженьков А.П.* Тонкослойные оксидномарганцевые покрытия: Дис. ... к.х.н. Свердловск, 1981. 147 с.
29. *Денисова Т.А.* Состояние протонсодержащих групп в сорбентах на основе оксигидратных, гетерополиметаллатных и цианоферратных фаз: Автореф. дис. ... д.х.н. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2009. 46 с.
30. *Перехожева Т.Н., Шарыгин Л.М., Малых Т.Г.* // Радиохимия. 1982. Т. 24. № 3. С. 295–298.
31. *Воронина А.В., Семенищев В.С.* // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 1. С. 61–64.
32. *Voronina A.V., Semenishchev V.S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 307. N 1. P. 577–590.
33. *Егоров Ю.В., Любимов А.С.* // Радиохимия. 1969. Т. 11. № 2. С. 215–221.
34. *Бетенеков Н.Д., Василевский В.А., Недобух Т.А., Егоров Ю.В.* // Радиохимия. 1984. Т. 26. № 4. С. 432–439.
35. *Денисов Е.И., Бетенеков Н.Д.* // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 4. С. 332–339.
36. *Денисов Е.И., Бетенеков Н.Д., Шарыгин Л.М.* // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 1. С. 59–66.
37. *Воронина А.В., Блинова М.О., Куляева И.О., Санин П.Ю., Семенищев В.С., Афонин Ю.Д.* // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 446–452.
38. *Blinova M.O., Glazunova Y.V., Voronina A.V.* // AIP Conf. Proc. 2019. Vol. 2174. ID 020010.
39. *Voronina A.V.* // Radiochemistry. 1995. Vol. 37. N 6. P. 538.
40. *Воронина А.В.* Синтез, исследование свойств и определение областей применения тонкослойных неорганических сорбентов на основе нетканых фильтрующих материалов: Дис. ... к.х.н. Екатеринбург, 1995. 137 с.
41. *Попов В.Е., Ильичева Н.С., Степина И.А., Маслово К.М.* // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 1. С. 86–90.
42. *Voronina A.V., Gorbunova T.V., Semenishchev V.S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 312. N 2. P. 241–254.
43. *Волков И.В., Поляков Е.В., Денисов Е.И., Иошин А.А.* // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 1. С. 63–70.
44. *Бетенеков Н.Д., Губанова А.Н., Егоров Ю.В., Попов В.И., Пузако В.Д., Черемухин Ю.Г., Царев Б.А.* // Радиохимия. 1976. Т. 8. № 4. С. 622–627.
45. *Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д., Лисиенко Д.Г.* // Радиохимия. 1971. Т. 13. № 6. С. 821–836.
46. *Бетенеков Н.Д., Пузако В.Д., Егоров Ю.В.* // Радиохимия. 1971. Т. 13. № 5. С. 755–757.
47. *Бетенеков Н.Д., Пузако В.Д., Егоров Ю.В.* // Радиохимия. 1971. Т. 13. № 6. С. 925–926.
48. *Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д.* // Радиохимия. 1974. Т. 16. № 1. С. 20–26.
49. *Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д.* // Радиохимия. 1980. Т. 22. № 1. С. 30–37.
50. *Поляков Е.В.* Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
51. *Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В.* // Радиохимия. 1983. Т. 25. № 6. С. 753–758.
52. *Поляков Е.В., Егоров Ю.В., Панфилова Л.В.* // Радиохимия. 1996. Т. 36. № 1. С. 29–32.
53. *Поляков Е.В., Егоров Ю.В., Ильвес Г.Н.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 4. С. 336–340.
54. *Поляков Е.В., Денисов Е.И., Волков И.В.* // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 6. С. 545–552.
55. *Волков И.В., Поляков Е.В.* // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 2. С. 93–113.
56. *Пан Л.С., Зильберман М.В., Вольхин В.В.* // ЖПХ. 1986. Т. 59. № 4. С. 1866–1868.
57. *Зильберман М.В., Кузнецов В.Г., Вольхин В.В.* // ЖНХ. 1974. Т. 19. № 7. С. 1838–1841.
58. *Вольхин В.В., Калинин Н.Ф., Зильберман М.В.* // Неорганические ионообменники. Синтез, структура, свойства. Пермь, 1977. С. 32–36.
59. *Зильберман М.В., Вольхин В.В., Калинин Н.Ф.* // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 5. С. 982–985.
60. *Алесковский В.Б.* Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 140 с.
61. *Clearfield A., Medina A.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35. P. 2985–2992.
62. *Филина Л.П., Белинская Ф.А.* // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. физ. хим. 1994. Вып. 2. С. 77–83.

63. Воронина А.В., Орлов П.А. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 42–53.
64. Voronina A.V., Semenishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Betenekov N.D. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 298. P. 67–75.
65. Orlov P.A., Voronina A.V., Blinova M.O., Yakovlev G.A., Semenishchev V.S. // AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1886. ID 020058.
66. Ноговицына Е.В. Получение и свойства поверхностно-модифицированных сорбентов для извлечения цезия. Дис. ... к.х.н. Екатеринбург, 2011. 169 с.
67. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
68. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 5-е изд. 480 с.

Analysis of the Causes of Appearing Steps in Sorption Isotherms

A. V. Voronina

Yeltsin Ural Federal University, ul. Mira 19, Yekaterinburg, 620002 Russia

e-mail: av.voronina@mail.ru

Received July 10, 2024; revised August 23, 2024; accepted August 23, 2024

The paper analyzes the causes of the appearance of steps with plateaus of different lengths in sorption isotherms, based on experimental and literature data. Examples of step isotherms are given to illustrate each type of causes. It is shown that the following factors can cause the deviation of sorption isotherms from linearity and the appearance of steps: sorbent polyfunctionality, the presence of sorption sites with significantly different specificity to sorbate; sorbate heterogeneity, the presence of inert sorbable sorbate species; chemical transformation of sorbents in the course of sorption with the formation of new phases, including processes involving solution components; sequential change of sorption mechanisms.

Keywords: sorption, sorbent, adsorption isotherm, adsorption models, step isotherm, ferrocyanides, titanium hydroxide, manganese dioxide

УДК 546.718:546.262.3

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНЫХ
КАРБОНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕХНЕЦИЯ $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ = АЦЕТИЛАЦЕТОН) И $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ © 2024 г. Г. В. Сидоренко^{а, б, *}, А. Е. Мирославов^{а-в}, В. В. Гуржий^в, А. Р. Кочергина^{а-в},
А. П. Сахоненкова^{а, б}, М. Ю. Тюпина^{а, б}, Л. С. Чистый^г, Е. А. Печерцева^а^аРадиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28^бОзерский технологический институт — филиал НИЯУ МИФИ, 456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48^вСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9^гНаучно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека Федерального медико-биологического агентства, 188663, Ленинградская обл., Всеволожский р-н., Кузьмовское г.п., г.п. Кузьмовский, ул.Заводская, зд. 6/2, корп. 93

*e-mail: gevasid@mail.ru

Получена 15.08.2024, после доработки 22.08.2024, принята к публикации 23.08.2024

Определена кристаллическая и молекулярная структура комплекса $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ = Насас — ацетилацетон), образовавшегося при длительном стоянии раствора $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{асас})(\text{CO})_4]$ в $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$, и его аналога, не содержащего органического лиганда — $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$. Оба комплекса содержат четырехчленный цикл $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Оставшиеся позиции в координационной сфере атома Тс заняты карбонильными лигандами, а в случае $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ — также нейтральной молекулой ацетилацетона в енольной форме. В биядерном комплексе молекулы Насас находятся в *цис*-положении к атомам Cl в октаэдрическом окружении атомов Тс и в *транс*-положении друг к другу относительно кольца $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Проведен сравнительный анализ геометрических характеристик комплексов и их известных аналогов.

Ключевые слова: технеций, карбонильные комплексы, мостиковые галогенидные комплексы, ацетилацетон, кристаллическая и молекулярная структура.

DOI: 10.31857/S0033831124050027

ВВЕДЕНИЕ

Карбонил-β-дикетонаты технеция были впервые получены в нашей ранней работе [1]. Мы определили кристаллическую и молекулярную структуру двух представителей данного класса — $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{асас})(\text{CO})_3]_2$ и $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{асас})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ (асас — анион ацетилацетона) [2]. Позднее был опубликован ряд работ, посвященных возможности использования карбонил-β-дикетонатов технеция в ядерной медицине [3–6]. В связи с этим важное значение имеет изучение условий образования и реакционной способности карбонил-β-дикетонатов технеция. В частности, они не всегда ведут себя как инертные координационные ядра, к которым могут быть присоединены те или иные лиганды, и могут вступать в различные превращения [5].

Поэтому мы возобновили исследования карбонил-β-дикетонатов технеция с целью углубленного изучения их реакционной способности. В процессе исследований нами было обнаружено, что при длительном стоянии раствора $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{асас})(\text{CO})_4]$ в CCl_4 с добавкой CDCl_3 образовалось небольшое количество кристаллов, идентифицированных методом рентгеноструктурного анализа как $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ (Насас — ацетилацетон

в енольной форме). Настоящая работа посвящена сравнительному анализу структуры данного комплекса и соединения со сходным структурным мотивом $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]$ с привлечением литературных данных для аналогичных соединений марганца и рения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$[\text{}^{99}\text{TcX}(\text{CO})_5]$ (X = Cl, Br) получали автоклавным карбонилированием $\text{K}^{99}\text{TcO}_4$ смесью муравьиной и соответствующей галогеноводородной кислоты по ранее описанной процедуре [7]. Перед использованием пентакарбонильные комплексы дополнительно очищали сублимацией в форвакууме. Ацетилацетонат калия (Касас) был получен при реакции КОН с избытком ацетилацетона, избыток дикетона удаляли при нагревании в вакууме. Растворители CH_2Cl_2 и CCl_4 очищали путем дистилляции над P_2O_5 . Остальные реактивы были химически чистыми (Fluka и Sigma–Aldrich) и использовались без дополнительной очистки.

ИК спектры растворов регистрировали на спектрометре Simex FT-801 в диапазоне 1700–2400 cm^{-1} с использованием кювет с окнами из CaF_2 . Спектры ЯМР ^{99}Tc снимали на приборе Bruker Avance III 400 с рабочей частотой для ядер ^{99}Tc 90.06 МГц при

296 K, в качестве растворителя использовали CCl_4 с добавкой CDCl_3 . Содержание ^{99}Tc в образцах определяли спектрофотометрически с тиомочевинной [8] на спектрометре Mettler Toledo UV5. Спектрофотометрический анализ проводили с использованием кварцевых кювет высшего качества с длиной оптического пути 10 мм (Hellma Analytics, тип QS).

Раствор $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ в CCl_4 получали перемешиванием твердого $[\text{Cp}^*\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ с трехкратным избытком калиевой соли ацетилацетона под слоем растворителя при комнатной температуре в течение 2 ч аналогично методике [1], контролируя полноту превращения методом ИК спектроскопии по характеристическим полосам $\nu(\text{CO})$. ИК спектр $[\text{Cp}^*\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ (CCl_4 , ν , см^{-1}): 2152.4 сл, 2059.8 с, 1998.1 ср. ИК спектр $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ (CCl_4 , ν , см^{-1}): 2113.8 сл, 2025.1 с, 1998.1 с, 1951.8 с; литературные данные [1] (CCl_4 , ν , см^{-1}): 2115 сл, 2026 с, 1998 с, 1950 с. Выход $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ определен по содержанию ^{99}Tc по методике [8]: 87%.

$[\text{Cp}^*\text{TcBr}(\text{CO})_5] + \text{K}(\text{acac}) = [\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4] + \text{KBr}\downarrow + \text{CO}\uparrow$.

Раствор тетракарбонилацетилацетонатного комплекса отделяли от осадка KBr путем фильтрования в инертной атмосфере. $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ сравнительно неустойчив [1], выделить его в твердом состоянии не удается. Его идентифицировали в растворе, помимо ИК спектроскопии, также методом ЯМР ^{99}Tc ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$, δ , м.д.): -1068.8 .

После записи спектра ЯМР ^{99}Tc раствора $[\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ содержимое ампулы переносили в пенициллиновый флакон, который помещали в большой сосуд, содержащий P_2O_5 . Сосуд продували аргоном, герметично закрывали и помещали в холодильник при 8°C . При стоянии в течение полутора недель в пенициллиновом флаконе образовались кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования.

Кристаллы $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ для сравнительного анализа получали кратковременным (5 мин) нагреванием раствора $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_5]$ в толуоле при 100°C согласно работе [9]. Из выпавшего при охлаждении осадка $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ (выход 37.5%) был выбран кристалл для рентгеноструктурного исследования.

Для проведения рентгеноструктурного эксперимента кристаллы соединений $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ (1) и $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ (2) закрепляли на микродержателе и помещали на монокристалльный дифрактометр Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенный плоским полупроводниковым высокоскоростным детектором отраженных рентгеновских лучей прямого действия HyPix-6000HE. Измерения проводили с использованием микрофокусного монохроматического MoK_α -излучения. Параметры элементарных ячеек (табл. 1) уточняли методом наименьших квадратов. Данные проинтегрированы с поправками на фон, Лоренца и поляризационные эффекты в программном комплексе CrysAlisPro [10]. Поправка

на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Структуры решены с помощью алгоритма двойного пространства и уточнены с использованием программ SHELX [11,12], встроенных в комплекс OLEX2 [13]. Позиции атомов водорода рассчитаны по алгоритмам, заложенным в программном комплексе SHELX, где $U_{\text{iso}}(\text{H})$ установлено как $1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ при $\text{C}-\text{H}$ 0.98 Å для групп CH_3 и как $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ при $\text{C}-\text{H}$ 0.95 Å для групп CH . Файлы CCDC 2376839 (1) и 2376840 (2) содержат дополнительные кристаллографические данные для этой работы и могут быть получены бесплатно из базы данных кристаллических структур органических соединений на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/structures/.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хотя биядерный комплекс $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ известен уже более 60 лет [14], его рентгеноструктурный анализ проведен не был. Ранее нами была определена структура $[\text{Cp}^*\text{TcI}(\text{CO})_4]_2$ [15], а также на основании порошковых данных была отмечена изоструктурность соединений $[\text{Cp}^*\text{TcX}(\text{CO})_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [9]. Выполненный нами в настоящей работе рентгеноструктурный анализ $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ подтвердил выводы, сделанные в ранней работе [9]. Как и остальные структурно исследованные соединения $[\text{MX}(\text{CO})_4]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{M} = \text{Tc}, \text{X} = \text{I}; \text{M} = \text{Re}, \text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) [15–25], комплекс $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$). Все вышеуказанные комплексы имеют близкие (с учетом разницы в размерах атомов металлов и галогенов) параметры элементарной ячейки.

На рис. 1 показана молекулярная структура комплекса $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ (1), в табл. 2 приведены длины связей и валентные углы в координационной сфере комплекса. Упаковка молекул $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ в кристаллической ячейке показана на рис. 2.

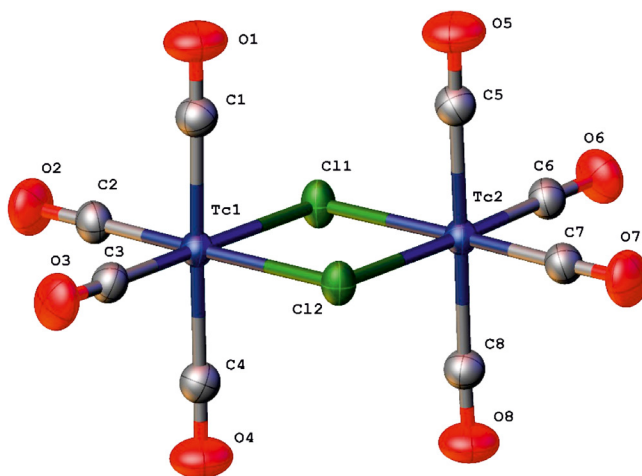
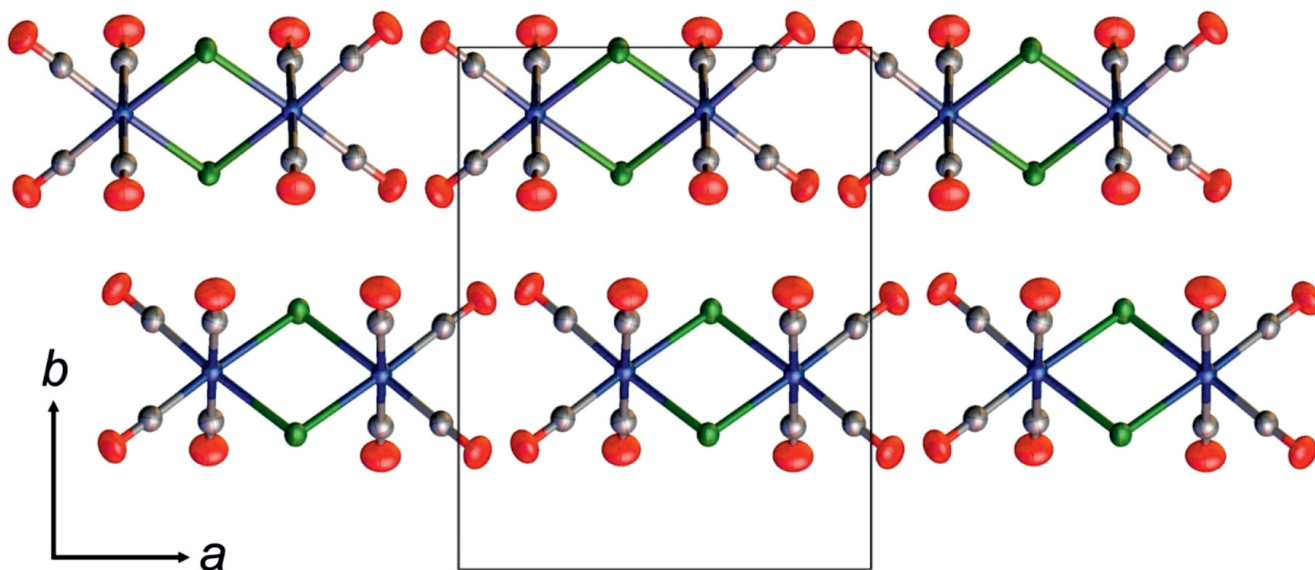


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{Cp}^*\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$.

(a)



(б)

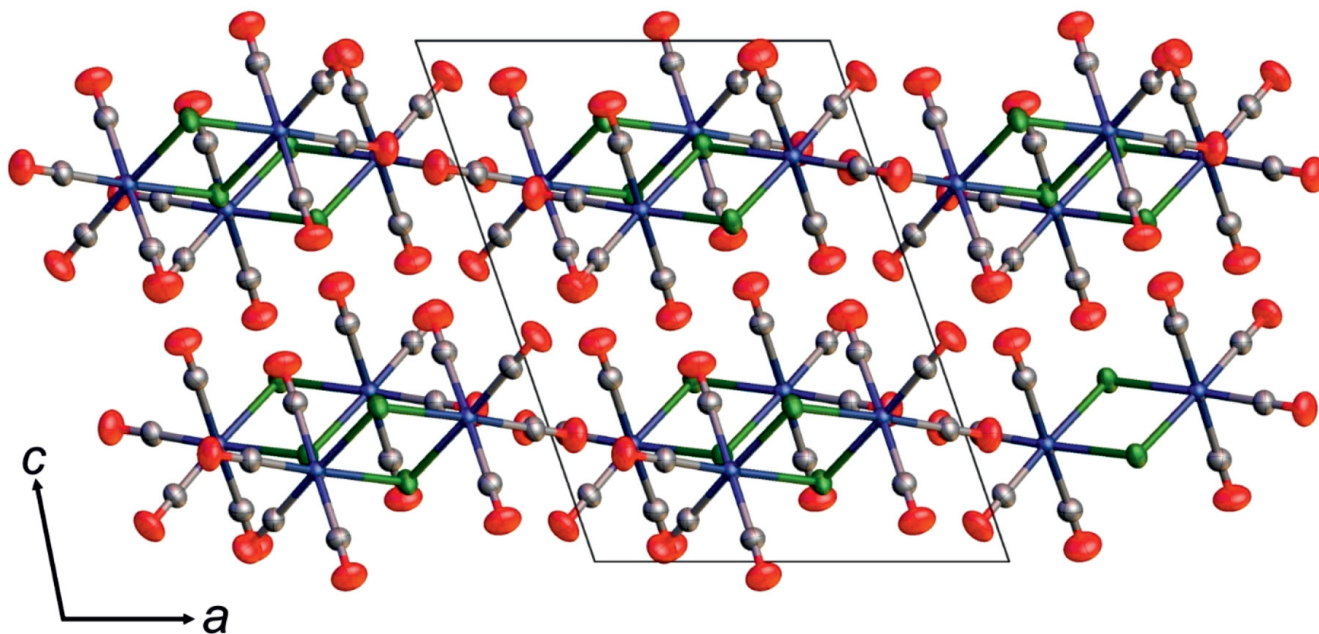


Рис. 2. Упаковка молекул $[\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ в кристаллической решетке, проекция на плоскость ab (а) и ac (б). Показаны контуры элементарной ячейки.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур **1** и **2***

Параметр	[⁹⁹ TcCl(CO) ₄] ₂ (1)	[⁹⁹ TcCl(CO) ₃ (Насас)] ₂ (2)
Формула	C ₈ Cl ₂ O ₈ Tc ₂	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₂ O ₁₀ Tc ₂
Молекулярная масса	490.98	635.19
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9.7377(3)	10.1883(4)
<i>b</i> , Å	11.6572(4)	10.7757(3)
<i>c</i> , Å	12.9476(4)	12.6288(4)
α, град	90	88.746(2)
β, град	108.991(3)	66.390(3)
γ, град	90	62.648(4)
<i>V</i> , Å ³	1389.74(8)	1105.76(8)
<i>Z</i>	4	2
Размер кристалла, мм ³	0.08 × 0.02 × 0.002	0.07 × 0.05 × 0.03
μ, мм ⁻¹	2.403	1.540
<i>D</i> _{calc} , г/см ³	2.347	1.908
Температура, К	293(2)	150(2)
Излучение	MoK _α	MoK _α
Область измерений 2θ, град	6.57–60.00	6.72–60.00
Общее число рефлексов	23653	12155
Число независимых рефлексов	4043	5855
Число рефлексов с $ F_o \geq 4\sigma_F$	3224	4956
<i>R</i> _{int}	0.0649	0.0243
<i>R</i> _σ	0.0384	0.0361
<i>R</i> ₁ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0274	0.0341
<i>wR</i> ₂ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0661	0.0848
<i>R</i> ₁ (все данные)	0.0384	0.0432
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0724	0.0911
<i>S</i>	1.022	1.041
ρ _{min} , ρ _{max} , e/Å ³	–0.493, 0.792	–0.890, 1.699
CCDC	2376839	2376840

* $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p)\}^{1/2}$, где n – число рефлексов и p – число уточняемых параметров.

Основу кристаллической структуры **1** составляют димерные комплексы [TcCl(CO)₄]₂, которые можно представить как два Tc-центрированных октаэдра TcCl₂(CO)₄, соединенных по общему ребру из атомов Cl с образованием практически плоского четырехчленного цикла [Tc₂(μ-Cl)₂] (рис. 1). Торсионный угол ClTcClTc составляет 0.47°. В остальных ранее изученных соединениях [MX(CO)₄]₂ торсионный угол ХМХМ также близок к нулю. Димерный комплекс является симметрически независимой частью кристаллической структуры, а все формирующие его атомы занимают общие позиции. Элементы симметрии моноклинной пространственной группы *P*2₁/*c* связывают между собой соседние эквивалентные комплексы. Димерные комплексы уложены в цепочки,

ориентированные вдоль [1 0 0] (рис. 2, *а*). Цепочки, в свою очередь, формируют слоистый мотив перпендикулярно [0 0 1] (рис. 2, *б*). Экваториальные плоскости димеров в соседних цепочках ориентированы примерно параллельно плоскостям (–1 –3 5) и (–1 3 5). Связь Tc-содержащих комплексов друг с другом обеспечивается за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Характерной чертой комплекса [⁹⁹TcCl(CO)₄]₂, как и остальных соединений [MX(CO)₄]₂, является существенная неэквивалентность связей Tc–C: связи, находящиеся в *транс*-положении друг к другу, в среднем примерно на 0.1 Å длиннее связей Tc–C в *транс*-положении к атомам галогена. Данная тенденция, отмеченная нами также для соединений [⁹⁹TcX(CO)₅]

Таблица 2. Избранные длины связей d и валентные углы ω в молекуле $[\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ (1)

Связь	d , Å	Угол	ω , град	Угол	ω , град
Tc1–Cl1	2.5187(6)	Tc1–Cl1–Tc2	97.09(2)	C4–Tc1–Cl2	89.08(8)
Tc1–Cl2	2.5215(6)	Tc1–Cl2–Tc2	96.93(2)	Cl1–Tc2–Cl2	82.87(2)
Tc1–C1	1.994(3)	Cl1–Tc1–Cl2	83.11(2)	C5–Tc2–Cl1	89.97(8)
Tc1–C2	1.901(3)	C1–Tc1–Cl1	88.84(8)	C5–Tc2–Cl2	88.60(8)
Tc1–C3	1.907(3)	C1–Tc1–Cl2	90.02(9)	C5–Tc2–C8	179.28(11)
Tc1–C4	2.018(3)	C1–Tc1–C4	178.60(12)	C6–Tc2–Cl1	93.59(8)
Tc2–Cl1	2.5246(6)	C2–Tc1–Cl1	93.94(8)	C6–Tc2–Cl2	176.42(8)
Tc2–Cl2	2.5279(6)	C2–Tc1–Cl2	177.00(8)	C6–Tc2–C5	90.86(11)
Tc2–C5	2.011(3)	C2–Tc1–C1	90.47(12)	C6–Tc2–C8	89.78(11)
Tc2–C6	1.913(3)	C2–Tc1–C3	89.02(12)	C7–Tc2–Cl1	176.98(8)
Tc2–C7	1.899(3)	C2–Tc1–C4	90.38(11)	C7–Tc2–Cl2	94.11(8)
Tc2–C8	2.019(3)	C3–Tc1–Cl1	176.93(9)	C7–Tc2–C5	89.96(11)
		C3–Tc1–Cl2	93.93(8)	C7–Tc2–C6	89.43(12)
		C3–Tc1–C1	90.33(11)	C7–Tc2–C8	90.38(11)
		C3–Tc1–C4	90.81(11)	C8–Tc2–Cl1	89.66(8)
		C4–Tc1–Cl1	89.98(8)	C8–Tc2–Cl2	90.73(8)

($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [26, 27], очевидно, обусловлена взаимным *транс*-влиянием двух π -акцепторных лигандов. Соответственно, связи $\text{C}=\text{O}$, находящиеся в *транс*-положении друг к другу, несколько короче (в среднем 1.126 Å), чем связи $\text{C}=\text{O}$ в *транс*-положении к атомам Cl (в среднем 1.145 Å). Длина связи $\text{Tc}-\text{Cl}$ (в среднем 2.523 Å) больше, чем длина концевой связи $\text{Tc}-\text{Cl}$ в комплексе $[\text{TcCl}(\text{CO})_3]$ (2.4815 Å [26]), но меньше, чем длина связи $\text{Tc}-\mu_3-\text{Cl}$ в тетрамерном комплексе $[\text{TcCl}(\text{CO})_3]_4$ (2.5590 Å [28]). Однако, как и в случае иодидных аналогов [15], удлинение связи $\text{Tc}-\text{Cl}$ при образовании мостиков сравнительно невелико, т.е. атом Cl при координации к атому Tc в значительной степени сохраняет свою донорную способность. Это объясняет высокую устойчивость мостиковых галогенидных комплексов технеция.

Биядерный комплекс $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ является первым структурно охарактеризованным примером технециевых соединений типа $[\text{TcX}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ (X – галогенид-ион, L – монодентатный нейтральный лиганд). Ряд соединения данного вида ($L = \text{TGF}$, ацетонитрил, пиридин) был получен в нашей ранней работе [29], однако выводы об их строении были сделаны только на основании ИК спектров и результатов химического анализа. На рис. 3 показана молекулярная структура комплекса, в табл. 3 приведены длины связей и валентные углы в координационной сфере комплекса. Упаковка молекул $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ в кристаллической ячейке показана на рис. 4.

Основу кристаллической структуры **2** также составляют димерные комплексы из двух Tc-центрированных октаэдров, связанных по общему ребру из атомов Cl (рис. 3). Как и в комплексе $[\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$, структурным ядром данного

комплекса является четырехчленный цикл $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Он является плоским, средняя длина связи $\text{Tc}-\text{Cl}$ составляет 2.519 Å и мало отличается от средней длины связи $\text{Tc}-\text{Cl}$ в комплексе $[\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$. В кристаллической структуре **2** располагаются два кристаллографически неэквивалентных димера, геометрические различия между ними незначительны. Димерный комплекс является центросимметричным с расположением центра инверсии в середине параллелограмма TcClTcCl . Таким образом, кристаллографически неэквивалентной является только половина атомов, формирующих каждый из димеров.

Длины связей $\text{Tc}-\text{C}$ (среднее значение 1.900 Å) практически одинаковы для связей, расположенных

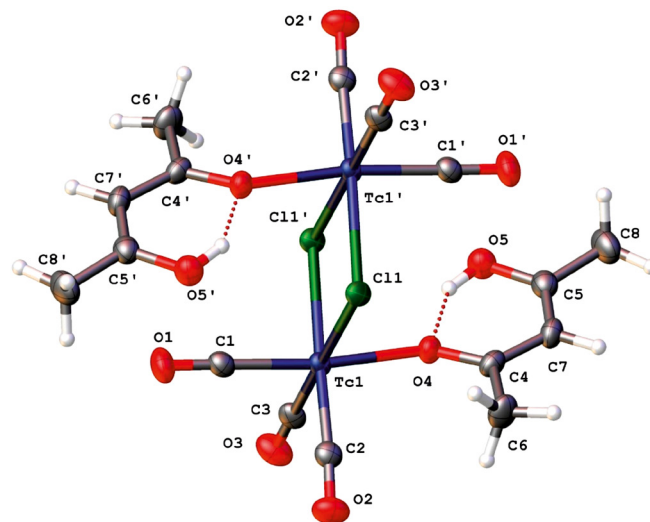


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$.

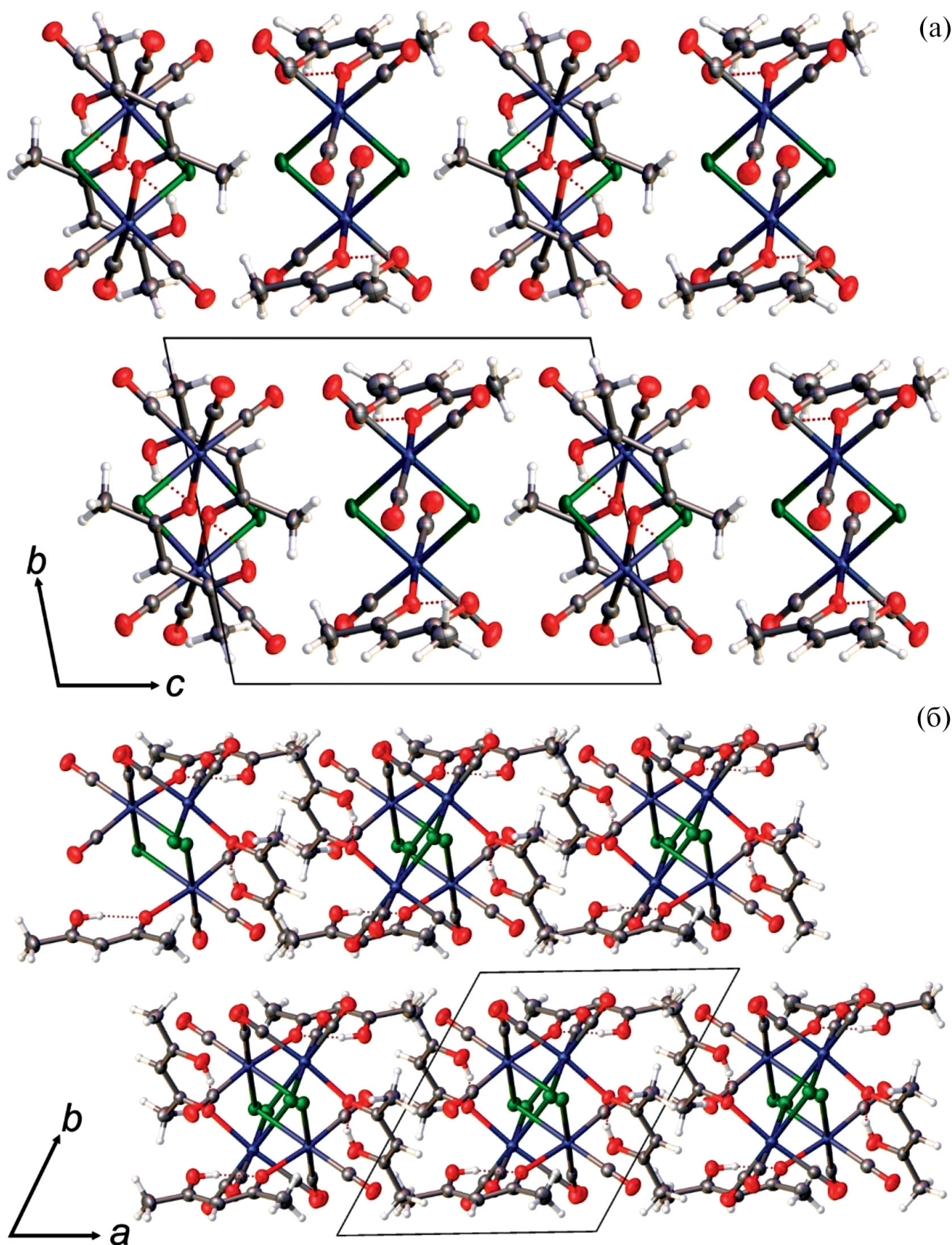


Рис. 4. Упаковка молекул $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ в кристаллической решетке, проекция на плоскость bc (а) и ab (б). Показаны контуры элементарной ячейки.

Таблица 3. Избранные длины связей d и валентные углы ω в молекулах $[^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ (2)

Связь	d , Å	Угол	ω , град	Угол	ω , град
Tc1–Cl1	2.5165(8)	Tc1–Cl1–Tc1'	97.85(3)	Tc1A–Cl1A–Tc1A'	97.64(2)
Tc1–Cl1'	2.5212(8)	Cl1–Tc1–Cl1'	82.15(3)	Cl1A–Tc1A–Cl1A'	82.36(2)
Tc1–O4	2.180(2)	O4–Tc1–Cl1	79.08(6)	O4A–Tc1A–Cl1A	81.37(6)
Tc1–C1	1.901(3)	O4–Tc1–Cl1'	85.51(6)	O4A–Tc1A–Cl1A'	85.67(6)
Tc1–C2	1.898(3)	C1–Tc1–Cl1	93.80(10)	C1A–Tc1A–Cl1A	93.69(10)
Tc1–C3	1.901(3)	C1–Tc1–Cl1'	93.18(10)	C1A–Tc1A–Cl1A'	91.46(10)
Tc1A–Cl1A	2.5192(8)	C1–Tc1–O4	172.26(11)	C1A–Tc1A–O4A	172.82(11)
Tc1A–Cl1A'	2.5098(7)	C1–Tc1–C3	87.19(14)	C1A–Tc1A–C2A	89.44(13)
Tc1A–O4A	2.172(2)	C2–Tc1–Cl1	94.82(10)	C2A–Tc1A–Cl1A'	176.09(10)
Tc1A–C1A	1.899(3)	C2–Tc1–Cl1'	176.84(10)	C2A–Tc1A–Cl1A	95.24(10)
Tc1A–C2A	1.904(3)	C2–Tc1–O4	99.82(11)	C2A–Tc1A–O4A	90.93(11)
Tc1A–C3A	1.892(3)	C2–Tc1–C1	87.92(14)	C3A–Tc1A–Cl1A	176.42(9)
		C2–Tc1–C3	86.08(13)	C3A–Tc1A–Cl1A'	94.09(10)
		C3–Tc1–Cl1	178.68(9)	C3A–Tc1A–O4A	98.87(11)
		C3–Tc1–Cl1'	96.93(10)	C3A–Tc1A–C1A	88.31(14)
		C3–Tc1–O4	93.40(11)	C3A–Tc1A–C2A	88.32(13)

в *транс*-положении к атомам Cl и O, и близки к длинам связей Tc–C в *транс*-положении к атомам Cl в комплексе $[^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$ (среднее значение 1.905 Å).

Молекулы Насас координированы монодентатно через карбонильный атом кислорода (O4) кетонной формы ацетилацетона. Связь Tc–O (средняя длина 2.176 Å) примерно на 0.05 Å длиннее, чем в комплексе с бидентатно координированным анионом асас (2.128 Å [2]). Молекулы Насас располагаются в апикальных позициях октаэдров Tc в *транс*-положении друг к другу относительно кольца $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Енольная гидроксигруппа O5H образует H-связь с карбонильным атомом кислорода той же молекулы Насас (O4...O5 = 2.561(4) Å; табл. 4, рис. 3). Плоскости ацетилацетонатных лигандов соседних димеров расположены параллельно друг другу. В случае первого димера плоскости располагаются на нормальном расстоянии между неполными циклами (O4–C4–C7–C5–O5) молекул 3.512(4) Å с параллельным смещением 1.70(1) Å. В случае второго димера реализуется более дальний нормальный контакт между неполными циклами молекул (O4A–C4A–C7A–C5A–O5A) – 3.647(4) Å, но с меньшим смещением – 0.67(1) Å. Таким образом, можно определить данные контакты как стекинг-взаимодействие, причем в первом случае система контактов организована примерно вдоль $[1\ -4\ 2]$, а во втором – примерно вдоль $[2\ 2\ 1]$. Димерные комплексы в структуре 2 формируют цепочки, вытянутые вдоль $[1\ 0\ 0]$, которые, в свою очередь, уложены в слои, ориентированные параллельно (0 1 0) (рис. 4). Между собой димеры связываются за счет слабых водородных связей C–H...O и ван-дер-ваальных взаимодействий (табл. 4), причем наиболее плотную систему H-связей образует второй димер, все атомы H которого формируют

Таблица 4. Водородные связи в структуре $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Насас})]_2$ (2)

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	Угол DHA, град
O5–H5...O4	0.84	1.84	2.562(3)	142.8
O5–H5...Cl1	0.84	2.91	3.495(3)	128.6
O5A–H5A...O4A	0.84	1.84	2.560(3)	143.1
O5A–H5A...Cl1A	0.84	3.06	3.644(3)	128.7
C6–H6A...O1A	0.98	2.70	3.585(5)	150.0
C6–H6B...O3A	0.98	3.01	3.873(5)	147.3
C6–H6C...Cl1	0.98	2.89	3.662(4)	136.2
C6–H6C...O5A	0.98	2.54	3.370(5)	142.8
C6A–H6AA...O1	0.98	2.65	3.450(5)	139.5
C6A–H6AA...Cl1A	0.98	2.95	3.681(4)	132.5
C6A–H6AB...O5	0.98	2.69	3.590(4)	153.5
C6A–H6AA...O2	0.98	2.68	3.509(5)	142.8
C7A–H7A...O5	0.95	2.68	3.525(4)	148.0
C8A–H8AA...O2	0.98	2.67	3.391(5)	130.9
C8A–H8AB...O2A	0.98	2.67	3.553(5)	149.5
C8A–H8AC...O1A	0.98	2.68	3.554(5)	148.6

связи, тогда как у первого димера слабые H-связи образует только одна группа CH₃ (табл. 4).

транс-Положение лигандов L относительно кольца $[\text{M}_2\text{X}_2]$ имеет место в подавляющем большинстве структурно изученных родственных комплексов $[\text{MX}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ (M = Mn, Re; X = Cl, Br). Оно отмечено в комплексах Mn и Re с L = тетрагидрофуран [30, 31], ацетонитрил [32, 33], пивалонитрил [34], пиридин [35], производное бензимидазола

[36], трис(циклогексил)фосфин [37], 3,3-диметилтиетан [38]. Нами найдено только два примера комплексов с *цис*-расположением монодентатных лигандов L относительно кольца $[M_2X_2]$ [39, 40], причем последний из них также представляет собой комплекс с нейтральной молекулой β -дикетона — $[ReCl(CO)_3(бензоилацетон)]_2$. В данном комплексе, как и в нашем комплексе $[^{99}TcCl(CO)_3(Насас)]_2$, дикетон координирован монодентатно в кетенольной форме через ацетильный атом кислорода, однако реализуется другой стереоизомер. Стабилизация комплекса с *цис*-расположением молекул дикетона может быть связана с π - π -взаимодействиями между кетенольными и фенильными группами. В структуре [40] реализуется внутримолекулярный стекинг неполных колец кетенольного фрагмента (нормальное расстояние 3.311(5) Å со смещением 0.09(1) Å). В межмолекулярный стекинг вовлечены бензольное кольцо одного димера и неполное кольцо кетенольного фрагмента соседнего димера (нормальное расстояние 3.531(5) Å со смещением 1.69(1) Å). Таким образом, в структуре [40] реализуется спиральная система стекинговых взаимодействий комплексов вдоль [0 0 1]. Отметим также, что в данном комплексе торсионный угол ClReClRe аномально велик (9.46°), тогда как в комплексах с *транс*-положением лигандов L кольцо MXMX плоское.

В комплексах $[MX(CO)_3L]_2$ с O-донорным лигандом L (тетрагидрофуран, β -дикетон) разница в длинах связи M—C с группами CO, находящимися в *транс*-положении к атому галогена и к органическому лиганду, незначительна. Она становится заметной при переходе к комплексам $[ReCl(CO)_3L]$ с лигандами L, проявляющими определенные π -акцепторные свойства: фосфином [37] и карбеном [39] (связь Tc—C в *транс*-положении к органическому лиганду длиннее на 0.05–0.07 Å), приближаясь к уровню, характерному для $[ReCl(CO)_4]$ (около 0.08 Å).

В заключение кратко обсудим вероятный путь образования комплекса $[^{99}TcCl(CO)_3(Насас)]_2$. По-видимому, источником хлора и водорода (метод рентгеноструктурного анализа не позволяет различать изотопы атомов) является дейтерохлороформ, добавляемый к раствору вещества в CCl_4 для записи спектра ЯМР. К сожалению, попытки целенаправленного синтеза данного комплекса по реакции $[^{99}TcCl(CO)_3]$ или $[^{99}TcCl(CO)_4]_2$ с чистым ацетилацетоном или его раствором в CCl_4 или CH_2Cl_2 с варьированием соотношения реагентов, температуры и времени реакции, а также по реакции $[^{99}Tc(асас)(CO)_4]$ в CCl_4 с сухим HCl не увенчались успехом, выделить индивидуальный кристаллический комплекс из реакционных смесей не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены структуры ранее не известного комплекса $[^{99}TcCl(CO)_3(Насас)]_2$ и известного, но ранее

не изученного методом рентгеноструктурного анализа комплекса $[^{99}TcCl(CO)_4]_2$. Проведен сравнительный анализ с ранее изученными родственными комплексами марганца, технеция и рения. Обсуждены проявления эффекта *транс*-влияния в структурах комплексов. Комплекс $[^{99}TcCl(CO)_3(Насас)]_2$ является первым структурно исследованным примером биядерных технециевых комплексов вида $[^{99}TcX(CO)_3L]$ с четырехчленным ядром $[Tc_2(\mu-X)_2]$, где X = галоген, L — органический лиганд. Образование данного комплекса указывает на ограниченную устойчивость карбонил- β -дикетонатных комплексов технеция(I).

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» (проект 118201839).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00057.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией данной статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова И.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н., Шербакова Л.Л. // Радиохимия. 1991. Т. 33. № 4. С. 28–32.
2. Сидоренко Г.В., Григорьев М.С., Гуржий В.В., Кривовичев С.В., Мирославов А.Е., Суглобов Д.Н. // Радиохимия. 2010. Т. 52. № 2. С. 126–131; Sidorenko G.V., Grigor'ev M.S., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Miroslavov A.E., Suglobov D.N. // Radiochemistry. 2010. Vol. 52. N 2. P. 145–151. <https://doi.org/10.1134/S1066362210020050>
3. Sagnou M., Benaki D., Triantis C., Tsotakos T., Psycharis V., Raptopoulou C.P., Pirmettis I., Papadopoulos M., Pelecanou M. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 4. P. 1295–1303. <https://doi.org/10.1021/ic102228u>
4. Triantis C., Tsotakos T., Tsoukalas C., Sagnou M., Raptopoulou C., Terzis A., Psycharis V., Pelecanou M., Pirmettis I., Papadopoulos M. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. N 22. P. 12995–13003. <https://doi.org/10.1021/ic401503b>
5. Benny P.D., Fugate G.A., Ganguly T., Twamley B., Bučar D.-K., MacGillivray L.R. // Inorg. Chim. Acta. 2011. Vol. 365. N 1. P. 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.09.050>

6. Sagnou M., Tsoukalas C., Triantis C., Raptopoulou C.P., Terzis A., Pirmettis I., Pelecanou M., Papadopoulos M. // *Inorg. Chim. Acta*. 2010. Vol. 363. N 8. P. 1649–1653.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.01.004>
7. Miroslavov A.E., Lumpov A.A., Sidorenko G.V., Levitskaya E.M., Gorshkov N.I., Suglov D.N., Alberto R., Braband H., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693. N 1. P. 4–10.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.09.032>
8. Акопов Г.А., Криницын А.П., Царенко А.Ф. // *Радиохимия*. 1987. Т. 29. № 5. С. 589–593.
9. Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Борисова И.В., Легин Е.К., Лычев А.А., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 1990. Т. 32. № 6. С. 14–21.
10. *CrysAlisPro*. Rigaku Oxford Diffraction. Version 1.171.42.102a. 2023.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 2015. Vol. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
12. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 2015. Vol. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42. N 2. P. 339–341.
14. Hileman J.C., Huggins D.K., Kaesz H.D. // *Inorg. Chem.* 1962. Vol. 1. N 4. P. 933–938.
<https://doi.org/10.1021/ic50004a048>
15. Григорьев М.С., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 1997. Т. 39. № 3. С. 207–209; Grigor'ev M.S., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Suglov D.N. // *Radiochemistry*. 1997. Vol. 39. N 3. P. 205–207.
16. Vega A., Calvo V., Manzur J., Spodine E., Saillard J.-Y. // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41. N 21. P. 5382–5387.
<https://doi.org/10.1021/ic020234e>
17. Zeng H., Ju J., Hua R. // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52. N 30. P. 3926–3928.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.05.093>
18. Dahl L.F., Wei C.-H. // *Acta Crystallogr.* 1963. Vol. 16. N 7. P. 611–616.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X6300164X>
19. Darst K.P., Lenhert P.G., Lukehart C.M., Warfield L.T. // *J. Organomet. Chem.* 1980. Vol. 195. N 3. P. 317–324.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)93314-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)93314-X)
20. Clegg W., Morton S. // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 1978. Vol. 34. N 5. P. 1707–1709.
<https://doi.org/10.1107/S0567740878006421>
21. Haghir A., Lerner H.-W., Bolte M. // *Acta Crystallogr., Sect. E*. 2006. Vol. 62. N 3. P. i72–i73.
<https://doi.org/10.1107/S1600536806005885>
22. Yan Z., Yuan X., Zhao Y., Zhu C., Xie J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. N 39. P. 12906–12910.
<https://doi.org/10.1002/anie.201807851>
23. Wang D., Dong J., Fan W., Yuan X., Han J., Xie J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59. N 22. P. 8430–8434.
<https://doi.org/10.1002/anie.201916305>
24. Murray B.S., Prior T.J. CCDC 2089065: Experimental Crystal Structure Determination, 2021.
<https://doi.org/10.5517/CCDC.CSD.CC283V6G>
25. Davies J.A., El-Ghanam M., Pinkerton A.A. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 1991. Vol. 47. N 7. P. 1356–1358.
<https://doi.org/10.1107/S010827019100015X>
26. Сидоренко Г.В., Гуржий В.В., Мирославов А.Е., Сузова О.В., Кривовичев С.В., Лумпов А.А., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 2009. Т. 51. № 3. С. 207–212; Sidorenko G.V., Gurzhii V.V., Miroslavov A.E., Sizova O.V., Krivovichev S.V., Lumpov A.A., Suglov D.N. // *Radiochemistry*. 2009. Vol. 51. N 3. P. 237–243.
<https://doi.org/10.1134/S1066362209030047>
27. Григорьев М.С., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 1997. Т. 39. № 3. С. 204–206; Grigor'ev M.S., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Suglov D.N. // *Radiochemistry*. 1997. Vol. 39. N 3. P. 202–204.
28. Батулин Н.А., Григорьев М.С., Крючков С.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 1994. Т. 36. № 3. С. 199–201.
29. Борисова И.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия*. 1991. Т. 33. № 3. С. 1–8.
30. Wong A.C.C., Wilkinson G., Hussain B., Motevalli M., Hursthouse M.B. // *Polyhedron*. 1988. Vol. 7. N 15. P. 1363–1370.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80386-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80386-1)
31. Calderazzo F., Mavani I.P., Vitali D., Bernal I., Korp J.D., Atwood J.L. // *J. Organomet. Chem.* 1978. Vol. 160. N 1. P. 207–222.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91214-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91214-2)
32. Carballo R., Garcia-Martinez E., Pereiras-Gabian G., Vazquez-Lopez E.M. // *Z. Naturforsch. B*. 2003. Vol. 58. P. 1021–1023.
33. Mukiza J., Gerber T.I.A., Hosten E.C., Betz R. // *Z. Kristallogr.—New Cryst. Struct.* 2014. Vol. 229. N 4. P. 355–356.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2014-0184>
34. Forshaw A.P., Bontchev R.P., Smith J.M. // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. N 10. P. 3792–3794.
<https://doi.org/10.1021/ic070187w>
35. Zdanovich V.I., Lobanova I.A., Petrovskii P.V., Batsanov A.S., Struchkov Yu.T., Kolobova N.E. // *Russ. Chem. Bull.* 1987. Vol. 36. P. 1500–1503.
<https://doi.org/10.1007/BF01557534>
36. Van Niekerk X., Gerber T.I.A., Hosten E.C. // *Polyhedron*. 2021. Vol. 203. ID 115171.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115171>
37. Flörke U. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 1999. Vol. 55. IUC 9900119.
<https://doi.org/10.1107/S0108270199098777>
38. Adams R.D., Belinski J.A., Chen L. // *Organometallics*. 1992. Vol. 11. N 12. P. 4104–4108.
<https://doi.org/10.1021/om00060a029>

39. Bezuidenhout D.I., Lotz S., Landman M., Liles D.C. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 4. P. 1521–1533. <https://doi.org/10.1021/ic101784w>
40. Fredette M.C., Lock C.J.L. // Can. J. Chem. 1973. Vol. 51. N 7. P. 1116–1122. <https://doi.org/10.1139/v73-165>

Crystal and Molecular Structure of Binuclear Technetium Carbonyl Chloride Complexes: $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 = \text{Acetylacetone}$) and $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$

G. V. Sidorenko^{a, b, *}, A. E. Miroslavov^{a–c}, V. V. Gurzhiy^c, A. R. Kochergina^{a–c}, A. P. Sakhonenkova^{a, b}, M. Yu. Tyupina^{a, b}, L. S. Chisty^d, and E. A. Pechertseva^a

^a*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b*Ozyorsk Institute of Technology, Branch of National Research Nuclear University MEPhI, pr. Pobedy 48, Ozyorsk, Chelyabinsk oblast, 456783 Russia*

^c*St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia*

^d*Research Institute of Hygiene, Professional Pathology, and Human Ecology, Federal Medical-Biological Agency, Zavodskaya ul. 6/2, korp. 93, Kuzmolovskii, Vsevolzhsk raion, Leningrad oblast, 188663 Russia*

*e-mail: gevasid@mail.ru

Received August 15, 2024; revised August 23, 2024; accepted August 23, 2024

The crystal and molecular structures of the complex $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 = \text{Hacac} = \text{acetylacetone}$) formed in the course of prolonged standing of a $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{acac})(\text{CO})_4]$ solution in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ and of its analog containing no organic ligand, $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_4]_2$, were determined. Both complexes contain a $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ four-membered ring. The remaining sites in the coordination sphere of the Tc atom are occupied by carbonyl ligands, and in the case of $[\text{}^{99}\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Hacac})]_2$, also by the neutral acetylacetone molecule. The Hacac molecules in the binuclear complex are in the *cis* position to the Cl atoms in the octahedral surrounding of the Tc atoms and in the *trans* position to each other relative to the $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ring. A comparative analysis of the geometries of the complexes and their known analogs was performed.

Keywords: technetium, carbonyl complexes, bridging halide complexes, acetylacetone, crystal and molecular structure.

УДК 546.719:546.262.3:547.828.1

«2+1_B» ТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕХНЕЦИЯ-99_m С N,N'-БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ 14-ИЗОЦИАНО-3-МЕТИЛТЕТРАДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 г. А. Е. Мирославов^{а, б, в}, П. М. Кузьменко^б, М. Ю. Тюпина^{а, в},
А. П. Сахоненкова^{а, в}, Г. В. Сидоренко^{а, в, *}, А. Р. Кочергина^{а, б, в}, С. А. Кротов^а

^аРадиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

^бСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

^вОзерский технологический институт — филиал НИЯУ МИФИ, 456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48

*e-mail: gevasid@mail.ru

Получена 08.08.2024, после доработки 20.08.2024, принята к публикации 21.08.2024

Разработана оригинальная процедура синтеза метилового эфира 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты, включающая 12 стадий. «2+1_B» трикарбонильные комплексы вида $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOMe}]^+$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'$ -бипиридин (bipy) или 1,10-фенантролин (phen), получены по реакции $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{H}_2\text{O}, \text{EtOH})]^+$ с метиловым эфиром 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты в водном этаноле. Образование комплексов технеция-99_m подтверждено с помощью ВЭЖХ. Измерен их коэффициент распределения в системе октанол–водный растворитель.

Ключевые слова: технеций, трикарбонильные комплексы, 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, метиловый эфир 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты, липофильность.

DOI: 10.31857/S0033831124050039

ВВЕДЕНИЕ

Радиофармпрепараты на основе жирных кислот используются для визуализации процессов метаболизма в миокарде [1] за счет их окисления и транспортировки метаболитов в ионизированной форме через клеточную мембрану. Локальные изменения при окислении жирных кислот в миокарде могут указывать на ишемическую болезнь сердца и кардиомиопатию уже на ранних стадиях. В настоящее время в клинической практике используются препараты жирных кислот, меченные только иодом-123 ($T_{1/2} = 13.22$ ч) с γ -излучением с энергией 159.0 кэВ (83.3%). В работах с соединениями, меченными иодом-123, используют чаще всего 15-(n -[^{123}I]иодфенил)пентадекановую кислоту (IPPA) и ее β -метилпроизводные (BMIPP и DMIPP) [2]. Установлен ряд катаболитов [^{123}I]IPPA: 3-(4'-иодфенил)пропановая кислота, 5-(4'-иодфенил)-3-гидроксипентановая кислота, 4-иодбензойная кислота. Кроме того, один из метаболитов был обнаружен исключительно во фракции сложных эфиров липидов (гидролизованных липидов сердца) и был идентифицирован как 11-(4'-иодфенил)ундекановая кислота [3]. Поскольку иод-123 — довольно дорогостоящий изотоп, нарабатываемый с помощью циклотронных технологий, его замена на более дешевый технеций-99_m является актуальной задачей. Одним из наиболее широко используемых координационных ядер для связывания данного радионуклида с биомолекулами, включая жирные кислоты, является

трикарбонильное ядро [4–13]. В качестве прекурсора при этом чаще всего выступает трикарбонилтриаквакомплекс $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. В настоящей работе мы также использовали данный комплекс в качестве исходного. Для введения технециевой метки в молекулу жирной кислоты мы применили так называемый «2+1_B»-подход, в рамках которого координационная сфера трикарбонильного фрагмента заполняется вначале бидентатным лигандом («2»), а затем монодентатным лигандом, соединенным с молекулой жирной кислоты («1_B»). В качестве бидентатных лигандов, как и в предыдущих наших работах [14–16], мы исследовали гетероциклические амины (1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридин), а в качестве монодентатного лиганда — метиловый эфир 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты, координирующийся через концевую изоцианидную группу. Выбор данного лиганда обусловлен тем фактом, что для исследования миокарда методом ОФЭКТ более эффективными могут оказаться жирные кислоты, разветвленные в β -положении. В частности, используемый в клинической практике препарат с иодом-123 [2] содержит метильный заместитель в β -положении, замедляющий процесс окисления в тканях миокарда и позволяющий получать устойчивое ОФЭКТ изображение миокарда в течение продолжительного времени. Следует отметить, что введение заместителя в β -положение жирной кислоты — это сложный, многостадийный и дорогостоящий органический синтез. Цель данной работы — разработать процедуру синтеза метилового

эфира 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты, изучить возможность введения метки ^{99m}Tc в ее молекулу и определить липофильность полученных «2+1_Б» трикарбонильных комплексов технеция-99m.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза «2+1_Б» трикарбонильных комплексов использовали химические чистые реагенты (Fluka и Sigma–Aldrich).

В работе использовали элюат экстракционного генератора Na^{99m}TcO₄ с активностью ≈2 ГБк/мл (для медицинского применения, выпускаемого в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина, pH 6.5, радиохимическая чистота ≥99.0%, содержание метилэтилкетона <0.5 мг/мл). Поскольку традиционный метод синтеза трикарбонилтриаквакомплекса путем восстановления пертехнетат-иона борогидридом натрия в присутствии СО или боранокarbonатом натрия [17, 18] оказался недостаточно эффективен в случае элюата экстракционного генератора, мы в данной работе применяли оригинальную процедуру, заключающуюся в первоначальном синтезе пентакарбонилиодида технеция-99m.

[^{99m}TcI(CO)₅] получали по ранее описанной процедуре [19] путем карбонилирования монооксидом углерода (начальное давление 100 атм, до 150 атм при 170°C) при 170°C реакционной смеси, состоящей из элюата экстракционного генератора (3 мл), KI (140 мг) и серной кислоты (200 мкл). ВЭЖ-хроматограмма [^{99m}TcI(CO)₅] (*R_t* = 17.84 мин при *p* = 152.3 бар) представлена на рис. 1, радиохимическая чистота (РХЧ) 100%.

[^{99m}Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ получали нагреванием водного раствора [^{99m}TcI(CO)₅] по ранее разработанной нами процедуре [14]. Полученный трикарбонильный комплекс содержал небольшое количество пертехнетата и использовался в дальнейшем без

дополнительной очистки. Радиохимическая чистота продукта составила 91% (рис. 2).

Хроматографический анализ проводили на хроматографе 940 Professional IC Vario ONE/LPG (фирма Metrohm AG, Швейцария), UV/Vis детектор – 947 Professional UV/VIS Detector Vario (фирма Metrohm AG, Швейцария), γ-детектор – HERM LB500 (фирма Berthold Technologies GmbH & Co. KG, Германия). Колонка: Atlantis dC18 5 μm, 150 × 4.6 mm. Петля: 20 мкл. Программное обеспечение: MagIC Net 3.3.

Градиентная система: 0.1 М трифторуксусная кислота–ацетонитрил, 35 мин, *T* = 25°C, *P*_{max} = 130–160 бар, расход 1 мл/мин. Состав градиентной системы CH₃CN (А)–0.1 М водная CF₃COOH (В): 0–5 мин – 100% В, 5–6 мин – 0→25% А, 6–9 мин – 25→34% А, 9–10 мин – 34→40% А, 10–11.6 мин – 40→50% А, 11.6–15 мин – 50→70% А, 15–17 мин – 70→82% А, 17–19 мин – 82→94% А, 19–20 мин – 94→100% А, 20–25 мин – 100% А, 25–26 мин – 100% А→100% В, 26–35 мин – 100% В.

Определение липофильности «2+1_Б» трикарбонильных комплексов технеция-99m

Липофильность комплексов определяли по стандартной процедуре [20–22]. Водно-спиртовой раствор технециевых комплексов (1 мл) (соотношение объемов воды и этанола 2 : 1) перемешивали при температуре 20–22°C в течение 10 мин (легкое перемешивание в режиме маятника) с 1 мл 1-октанола в узкой пробирке. Разделение фаз проводили центрифугированием при 4000 об/мин с последующей декантацией. Объем отбираемых для измерений органических и водных фаз составлял 0.2 мл. Измерения активности фаз проводили в пенициллиновых флаконах на приборе Curiementor 3 (Германия, погрешность 3%). Эффективную липофильность определяли как логарифм коэффициента распределения препарата между октанольной и водной фазами:

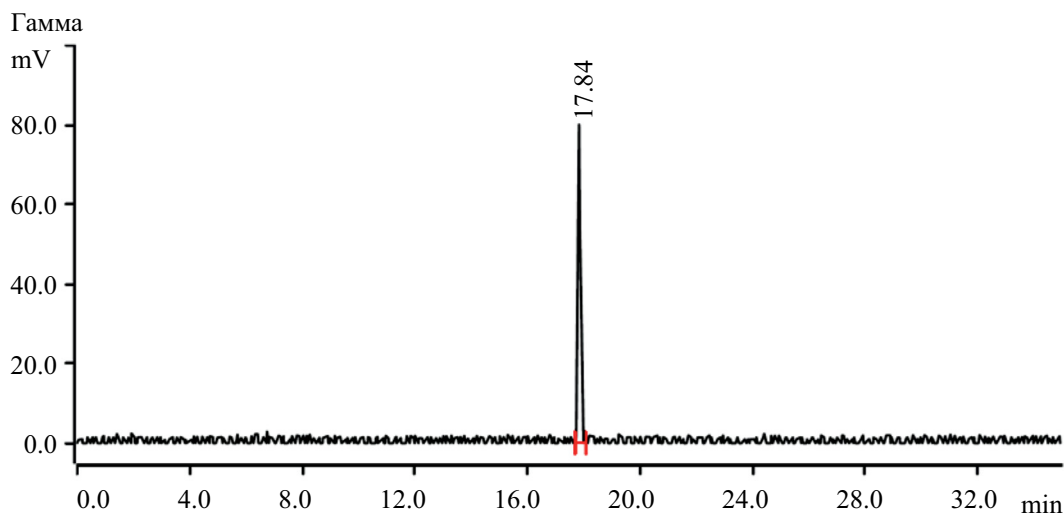


Рис. 1. ВЭЖ-хроматограмма [^{99m}TcI(CO)₅].

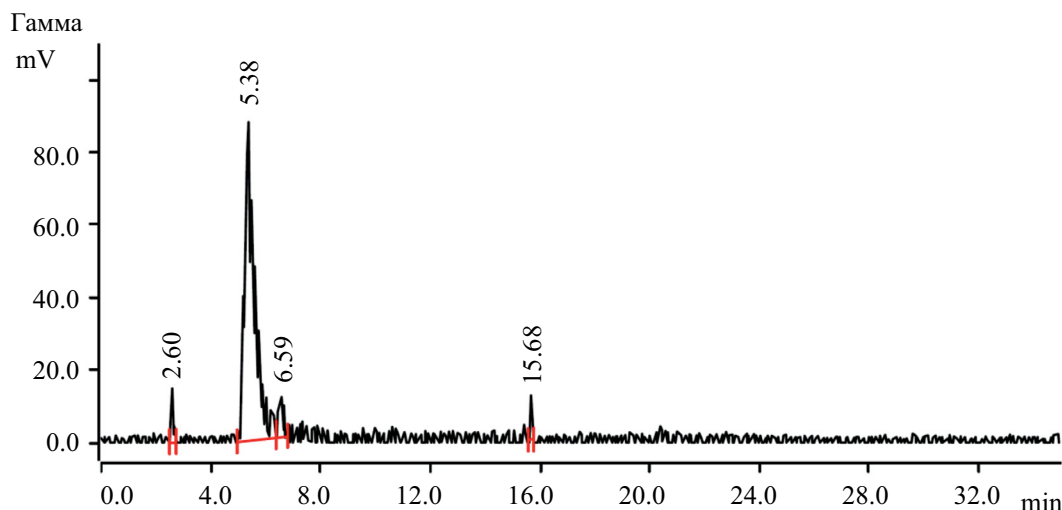


Рис. 2. Хроматограмма $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ($R_f = 5.38$ мин при $p = 130.5$ бар).

$$\lg P = \lg(A_{\text{octanol}}/A_{\text{water}}).$$

Синтез метилового эфира 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты

Процедура синтеза данного лиганда была разработана нами и представлена на схеме 1. Превращение амина в изонитрил проводили непосредственно перед проведением синтеза из-за ограниченной устойчивости изонитрила при хранении.

Оксациклотридекан-2-он (2). К раствору циклодеканона (**1**) в хлороформе (1 г на 10 мл) прибавляли *м*-хлорпербензойную кислоту (70%) в количестве 1.5 и 0.4 экв трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре, контролируя реакцию с помощью спектроскопии ЯМР. По завершении реакции смесь фильтровали для отделения выпавшего осадка *м*-хлорбензойной кислоты, промывали 10%-ным водным раствором $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$. Хлороформный слой отделяли, сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали. Получившийся продукт, содержащий примеси, использовали в следующей стадии без очистки. Выход ~80%.

3-Метилксациклотридекан-2-он (3). К раствору диизопропиламина (1.25 экв) в тетрагидрофуране в атмосфере аргона при температуре -78°C прибавляли коммерчески доступный раствор *n*-бутиллития (1.2 экв BuLi). После перемешивания через 20 мин к раствору образовавшегося диизопропиламида лития добавляли по каплям раствор лактона (1 экв) в ТГФ, поддерживая температуру на уровне -78°C , после чего реакционную смесь перемешивали 3 ч и начинали быстро прибавлять по каплям иодистый метил (1.5 экв) (температура не должна превышать -10°C). Реакционную смесь перемешивали 1 ч. Затем к реакционной смеси прибавляли раствор $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{конц}}$ и далее хлороформ, отделяли органическую фазу, промывали ее раствором NaCl и лимонной кислоты, сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали

в вакууме. Получившийся продукт очищали с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 в системе гексан—этилацетат 85 : 15. Выход продукта 65%.

Гидроксикислота (4). К раствору гидроксида калия (1.4 экв) в смеси метанол—вода (1 : 2) добавляли лактон **3**. Гетерогенную смесь перемешивали при температуре 50°C в течение 12 ч. После этого реакционную смесь упаривали в вакууме на роторном испарителе и подкисляли 10%-ной H_2SO_4 , получившийся продукт экстрагировали хлороформом (двумя равными порциями) и сушили над Na_2SO_4 , а затем упаривали в вакууме. Выход продукта более 95%.

Хлорангидрид 12-хлор-2-метилдодекановой кислоты (5). Гидроксикислоту **4** растворяли в хлористом тиониле (15 экв) и перемешивали при комнатной температуре 2 ч. Затем кипятили с обратным холодильником 7 ч, после чего хлористый тионил упаривали в вакууме. Остаток растворяли в сухом толуоле и упаривали в вакууме досуха, затем сушили в вакууме при температуре 40°C . Выход продукта 95%.

Метилловый эфир 13-хлор-3-метилтридекановой кислоты (7). Предварительно получали *N*-нитрозо-*N*-метилмочевину [23] и затем из нее получали диазометан [24]. Получали диазосоединение **6** по реакции Арндта—Эйстера. К эфирному раствору диазометана (3–3.5 экв) при 0°C добавляли эфирный раствор хлорангидрида (1 : 3). Затем реакционную смесь перемешивали 2 ч при 0°C , убирали охлаждающую баню и мешали еще 1.5 ч. Далее реакционную смесь упаривали на 4/5 объема в вакууме. Следующая подстадия — перегруппировка Вольфа. Реакционную смесь прибавляли по каплям к нагретой до кипения суспензии Ag_2O (~0.2 экв) в сухом метаноле (25 мл) с добавкой триэтиламина. После окончания прибавления выключали нагрев и смесь перемешивали еще 1 ч, фильтровали и упаривали в вакууме. Производили в несколько этапов очистку: сначала методом колоночной хроматографии, затем

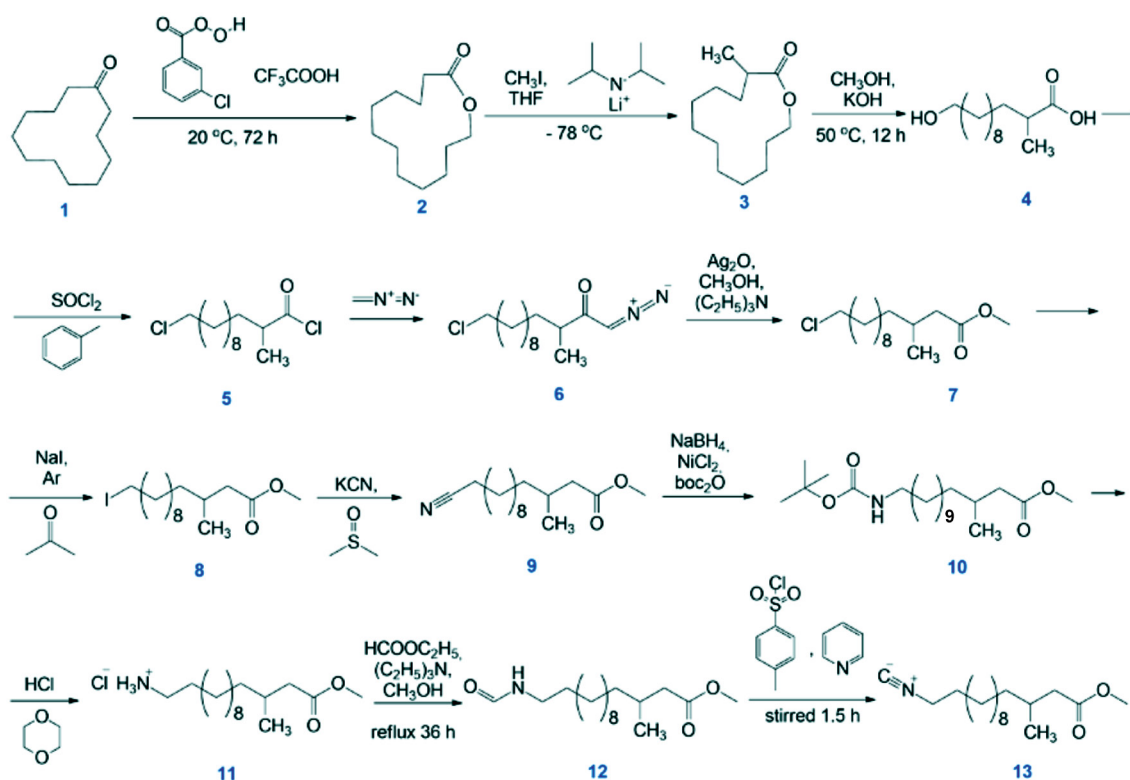


Схема 1. Процедура синтеза метилового эфира 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты.

путем растворения в сухом метаноле (1 : 15) и SOCl_2 (2 экв), перемешивания в течение 24 ч при комнатной температуре и упаривания в вакууме.

Метилловый эфир 13-иод-3-метилтридекановой кислоты (8). 1 экв метилового эфира 13-хлоро-3-метилтридекановой кислоты, 6 экв безводного прокаленного NaI растворяли в ацетоне (~1 : 4 по массе) и кипятили 48 ч с обратным холодильником в атмосфере аргона при перемешивании. После этого ацетон отгоняли на роторном испарителе, добавляли воду, органику экстрагировали гексаном 2 раза, гексан сушили над безводным Na_2SO_4 , затем упаривали. Выход продукта 90%.

Метилловый эфир 13-циано-3-метилтридекановой кислоты (9). К KCN (2.5 экв) в сухом DMSO (1 : 10 по массе) прибавляли 1 экв метилового эфира 13-иод-3-метилтридекановой кислоты 8. Реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона при температуре 50 °C, контролируя степень превращения, до завершения. После этого реакционную смесь выливали в четырехкратный объем воды, органику экстрагировали гексаном. Органическую фазу промывали 8 раз небольшими порциями (~3–5 мл) воды для полного удаления DMSO , сушили безводным Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Выход продукта 80%.

Метилловый эфир 14-вос-амино-3-метилтетрадекановой кислоты (10). Восстановление нитрила в амин с одновременной защитой аминогруппы *трет*-бутоксикарбонилем (вос-) проводили по оригинальной методике [25]. Полученный вос-аминоэфир

очищали методом колоночной хроматографии. Выход ~70%.

Гидрохлорид метилового эфира 14-амино-3-метилтетрадекановой кислоты (11). Метилловый эфир 14-вос-амино-3-метилтетрадекановой кислоты растворяли в безводном диоксане, содержащем ~10% HCl (3 экв). Реакционную смесь перемешивали в инертной атмосфере с хлоркальциевой трубкой в течение 1 ч при 60 °C, затем все летучие компоненты упаривали на роторном испарителе. Для удаления остатков диоксана и хлороводорода остаток растворяли в метаноле, затем упаривали досуха в вакууме и сушили при 60 °C. Выход на этой стадии >95%. Данную форму использовали для хранения. Ее спектр ЯМР представлен на рис. 3.

Метилловый эфир 14-формиламино-3-метилтетрадекановой кислоты (12). К гидрохлориду метилового эфира 14-амино-3-метилтетрадекановой кислоты (300 мг) добавляли метанол, этилформиат (1 : 15 по массе) и триэтиламин (1 : 0.5 по массе) и кипятили в течение 36 ч. Продукт отфильтровывали, растворяли в хлороформе и отгоняли растворитель на роторном испарителе.

Метилловый эфир 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты (13). Метилловый эфир 14-формиламино-3-метилтетрадекановой кислоты растворяли в 5 мл безводного пиридина и прибавляли тозилхлорид (толуол-4-сульфонилхлорид) (25%-ный избыток). Смесь перемешивали 1.5 ч при 0 °C и экстрагировали диэтиловым эфиром. Полученный раствор в эфире

промывали водным раствором NaCl и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Продукт дополнительно очищали методом флэш-хроматографии. Наполнитель колонки силикагель, элюент – смесь диэтилового эфира и гексана (2 : 5). ИК (CaF₂, гексан : диэтиловый эфир, 5 : 2 v/v, см⁻¹): 2144.7 (C≡N).

*Синтез 2+1 трикарбонильных комплексов
технеция-99т с метиловым эфиром 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты*

[^{99m}Tc(CO)₃(bipy)(CN(CH₂)₁₁CH(CH₃)CH₂COOMe)]⁺ (13a). К водному раствору (2 мл) [^{99m}Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ в пенициллиновом флаконе добавляли 0.002 М раствор bipy в этаноле (1 мл). Флакон закрывали резиновой пробкой, проткнутой медицинской иглой, и нагревали на водяной бане при 80°C в течение 30 мин. В результате получена смесь из двух продуктов: [^{99m}Tc(CO)₃(bipy)Cl]⁺ (*R*_t = 14.86 мин) и [^{99m}Tc(CO)₃(bipy)(H₂O, EtOH)]⁺ (*R*_t = 15.62 мин) в соотношении 6 : 1. Флакон охлаждали водой и добавляли 0.002 М раствор метилового эфира 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты в этаноле (1 мл). Ранее [26] мы показали, что реакция переэтерификации в данных системах идет очень медленно и ее вкладом в синтез препарата можно пренебречь. После добавления раствора эфира жирной кислоты реакционная смесь мутнела. Флакон закрывали резиновой пробкой и нагревали на водяной бане при 80°C в течение 30 мин, и реакционная смесь становилась прозрачной. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры проводили ВЭЖХ анализ полученных продуктов. *R*_t = 20.05 мин (при *p* = 156.5 бар).

[^{99m}Tc(CO)₃(phen)(CN(CH₂)₁₁CH(CH₃)CH₂COOMe)]⁺ (13б). К водному раствору (2 мл) [^{99m}Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺

в пенициллиновом флаконе добавляли 0.002 М раствор phen в этаноле (1 мл). Флакон закрывали резиновой пробкой, проткнутой медицинской иглой, и нагревали на водяной бане при 80°C в течение 30 мин. В результате получена смесь из двух продуктов: [^{99m}Tc(CO)₃(phen)Cl]⁺ (*R*_t = 15.65 мин) и [^{99m}Tc(CO)₃(phen)(H₂O, EtOH)]⁺ (*R*_t = 16.23 мин) в соотношении 3 : 2. Флакон охлаждали водой и добавляли 0.002 М раствор метилового эфира 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты в этаноле (1 мл). После добавления раствора эфира жирной кислоты реакционная смесь мутнела. Флакон закрывали резиновой пробкой и нагревали на водяной бане при 80°C в течение 30 мин, реакционная смесь становилась прозрачной. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры проводили ВЭЖХ анализ полученных продуктов. *R*_t = 19.95 мин (при *p* = 161.3 бар).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе для создания новых кардиотропных препаратов мы изучили возможность использования метилового эфира 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты. Выбор данного лиганда обусловлен тем, что он содержит метильный заместитель в β-положении, замедляющий окисление в тканях миокарда. Процедура синтеза данного соединения, разработанная нами, очень сложна и включает 12 стадий (схема 1). Как и в предыдущих наших работах [14, 27], для введения технециевой метки мы использовали так называемый «2+1_Б»-подход. В качестве бидентатных лигандов были взяты гетероциклические амины (2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин),

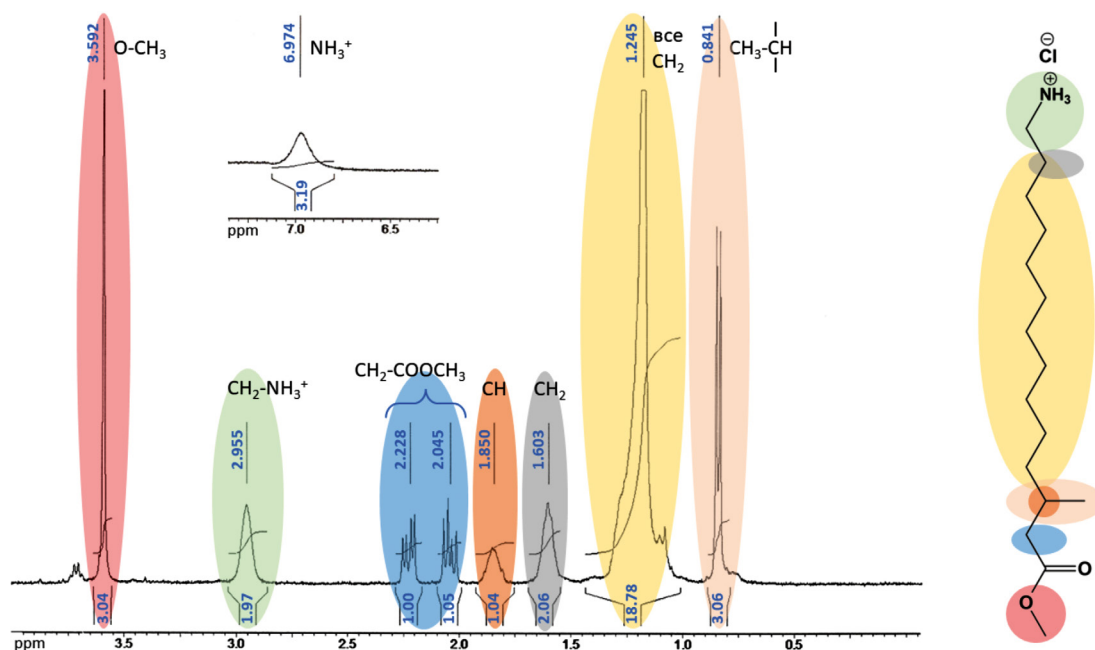


Рис. 3. ЯМР спектр HCl·H₂N(CH₂)₁₁CH(CH₃)CH₂COOMe.

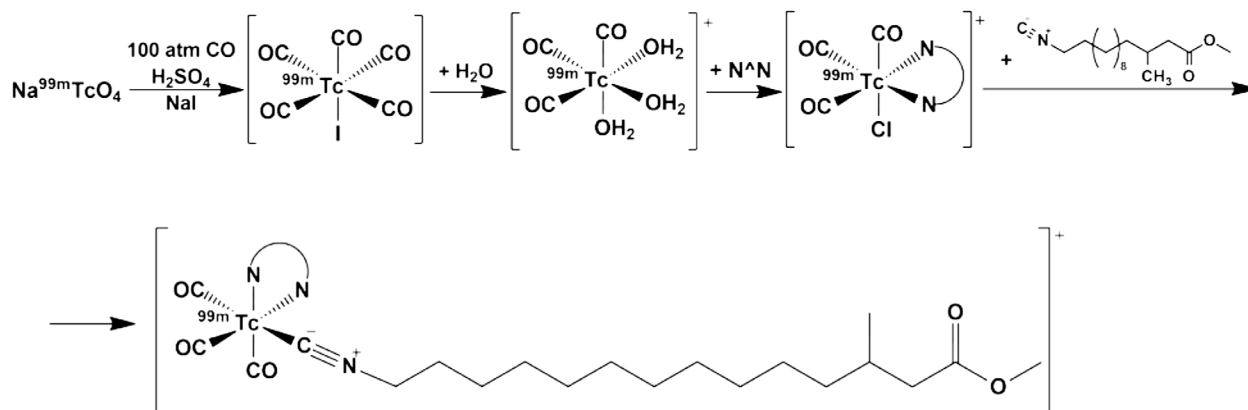


Схема 2. Процедура синтеза $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOMe})]^+$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bipy}$ (**13a**) или phen (**13b**).

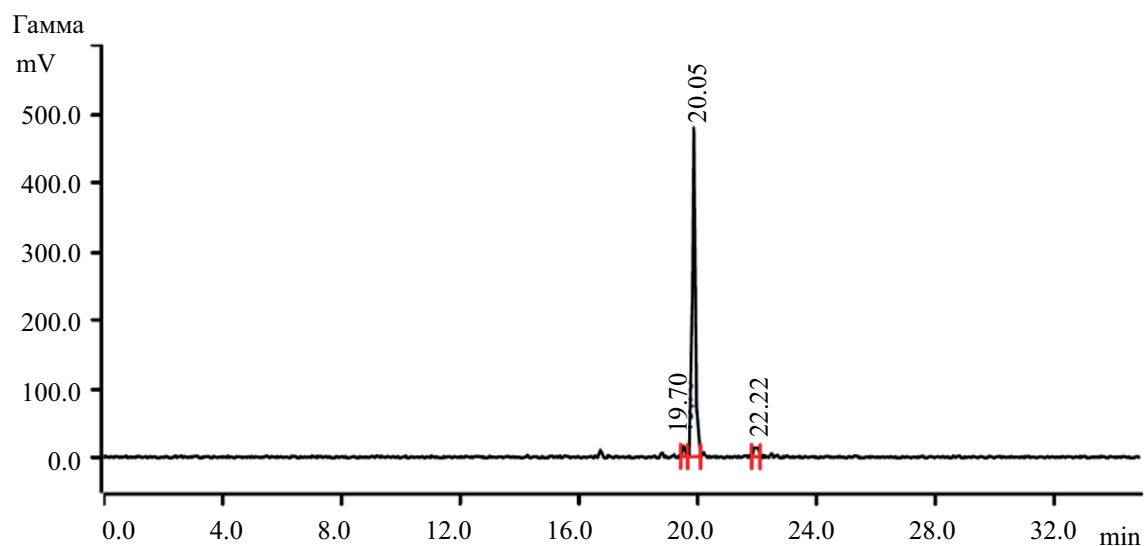


Рис. 4. ВЭЖ-хроматограмма реакционной смеси синтеза $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{CN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOMe})]^+$.

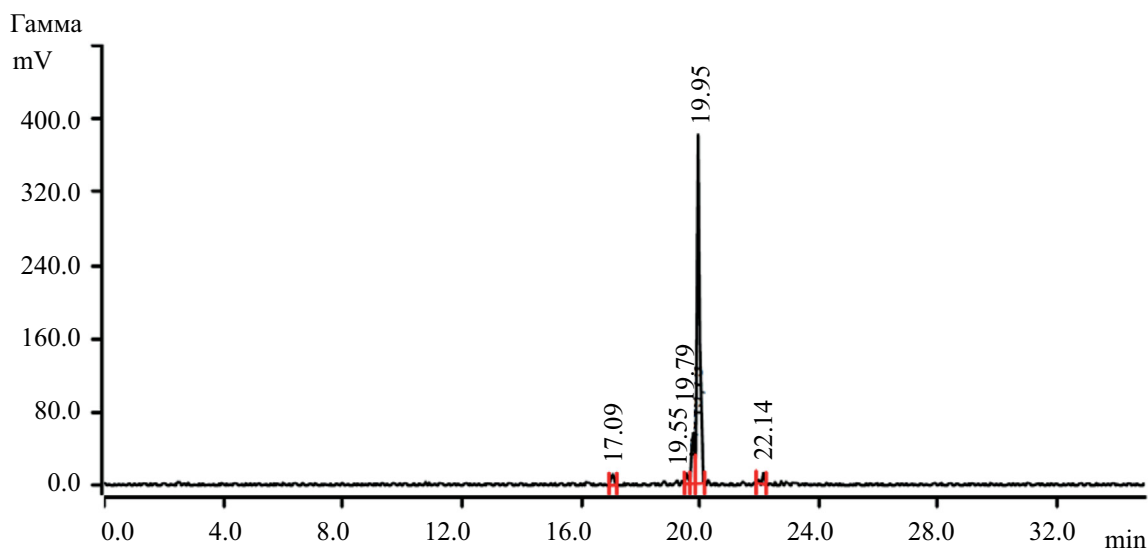


Рис. 5. ВЭЖ-хроматограмма реакционной смеси синтеза $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{CN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOMe})]^+$.

Таблица 1. Результаты измерения липофильности комплексов $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOMe})]^{+*}$

Комплекс	Водная фаза, МБк	Органическая фаза, МБк	<i>P</i>	lg <i>P</i>
$[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{CN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOMe})]^{+}$	0.115 ± 0.001	0.129 ± 0.001	18.51	1.27 ± 0.04
$[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{CN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOMe})]^{+}$	0.064 ± 0.001	0.612 ± 0.003	40.81	1.61 ± 0.05

* Усредненные данные и среднеквадратичное отклонение для трех параллельных измерений каждой из проб.

а в качестве монодентатного лиганда — изоцианид-ная группа жирной кислоты.

Путем последовательного замещения водных лигандов в комплексе $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+}$ на бидентатный амин и метиловый эфир 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты нами были синтезированы комплексы $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOMe})]^{+}$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bipy}$ или phen (схема 2).

Общее время синтеза комплексов **13а** и **13б**, начиная от времени загрузки раствора $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$ в автоклав, составляет около 3 ч и вполне приемлемо для клинического применения. Хроматограммы полученных комплексов **13а** и **13б** представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

Радиохимическая чистота бипиридинного и фенантролинового комплексов, определенная из ВЭЖ-хроматограмм как отношение площади пика целевого продукта к суммарной площади наблюдаемых пиков, составляет 94.6 и 82.5% соответственно.

Важным параметром, определяющим накопление технециевых препаратов в тканях миокарда, является липофильность. Результаты определения липофильности комплексов **13а** и **13б** представлены в табл. 1.

Полученные значения липофильности комплексов **13а** и **13б** несколько выше, чем для трикарбонильных комплексов технеция- 99m с изоцианидом 4-нитроимидазола, у которых одно из самых высоких значений lg*P*: 1.22 ± 0.03 [28], что свидетельствует о их гидрофобности. Следует отметить, что аналогичный коэффициент для метилового эфира тетрадекановой кислоты составляет 6.41 ± 0.77 [29], а для иодсодержащего 4- $[^{123}\text{I}]\text{-N-}\{2\text{-}[4\text{-(6-трифторметил-2-пиридинил)-1-пиперазинил}]\text{этил}\}$ бензамида lg*P* = 4.28 [30]. Исследование биораспределения комплексов **13а** и **13б** планируется в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработана оригинальная процедура синтеза метилового эфира 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты. Впервые синтезированы «2+1_B» трикарбонильные комплексы вида $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOMe})]^{+}$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'\text{-бипиридин (bipy)}$ или $1,10\text{-фенантролин (phen)}$, они получены по реакции $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{H}_2\text{O}, \text{EtOH})]^{+}$ с метиловым эфиром 14-изоциано-3-метилтетрадекановой кислоты

в водном этаноле. Радиохимическая чистота бипиридинового и фенантролинового комплексов составила 94.6 и 82.5% соответственно. Значения липофильности этих комплексов составили 1.27 ± 0.04 и 1.61 ± 0.05 соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00057.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией данной статьи.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

К статье имеются следующие электронные дополнительные материалы: спектры ЯМР промежуточных продуктов синтеза, таблица с детальными результатами обсчета хроматограмм технециевых комплексов. Дополнительные материалы размещены в электронном виде по ссылке: <https://doi.org/10.31857/S0033831124050039>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богородская М.А., Кодина Г.Е. Химическая технология радиофармацевтических препаратов. М.: ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010.
2. Morishita S., Kusuoka H., Yamamichi Y., Suzuki N., Kurami M., Nishimura T. // Eur. J. Nucl. Med. 1996. Vol. 23. P. 383–389. <https://doi.org/10.1007/BF01247365>
3. Eisenhut M., Lehmann W.D., Sütterle A. // Nucl. Med. Biol. 1993. Vol. 20. P. 747–754. [https://doi.org/10.1016/0969-8051\(93\)90161-m](https://doi.org/10.1016/0969-8051(93)90161-m)
4. Sidorenko G.V., Miroslavov A.E., Tyupina M.Yu. // Coord. Chem. Rev. 2023. Vol. 476. ID 214911. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214911>
5. Chu T., Zhang Y., Liu X., Wang Y., Hu S., Wang X. // Appl. Radiat. Isot. 2004. Vol. 60. P. 845–850. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.02.006>
6. Lee B.C., Kim D.H., Lee J.H., Sung H.J., Choe Y.S., Chi D.Y., Lee K.-H., Choi Y., Kim B.-T. // Bioconjugate

- Chem. 2007. Vol. 18. P. 1332–1337.
<https://doi.org/10.1021/bc060299w>
7. Das S., Mathur A., Sakhare N., Mallia M.B., Sarma H.D., Sachdev S.S., Dash A. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2018. Vol. 61. P. 1048–1057.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3681>
8. Liang J., Hu J., Chen B., Luo L., Li H., Shen L., Luo Z. // Nucl. Sci. Tech. 2007. Vol. 18. P. 159–163.
[https://doi.org/10.1016/S1001-8042\(07\)60039-6](https://doi.org/10.1016/S1001-8042(07)60039-6)
9. Tsotakos T., Tsoukalas C., Papadopoulos A., Pelecanou M., Papadopoulos M., Pirmettis I. // Nucl. Med. Biol. 2010. Vol. 37. P. 683.
<https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2010.04.021>
10. Xue Q., Wang H., Liu J., Wang D., Zhang H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 310. P. 1181–1194.
<https://doi.org/10.1007/s10967-016-4916-0>
11. Uehara T., Uemura T., Hirabayashi S., Adachi S., Odaka K., Akizawa H., Magata Y., Irie T., Arano Y. // J. Med. Chem. 2007. Vol. 50. P. 543–549.
<https://doi.org/10.1021/jm061017g>
12. Zeng H., Zhang H. // Eur. J. Med. Chem. 2014. Vol. 72. P. 10–17.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.11.015>
13. Lee B.C., Kim D.H., Lee I., Choe Y.S., Chi D.Y., Lee K.-H., Choi Y., Kim B.-T. // J. Med. Chem. 2008. Vol. 51. P. 3630–3634.
<https://doi.org/10.1021/jm800049h>
14. Miroslavov A.E., Kuz'min V.V., Sakhonenkova A.P., Tyupina M.Yu., Sidorenko G.V., Kochergina A.R., Polukev V.A. // Radiochemistry. 2023. Vol. 65. P. 672–679.
<https://doi.org/10.1134/S1066362223060085>
15. Miroslavov A.E., Sakhonenkova A.P., Tyupina M.Yu., Sidorenko G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. P. 327–331.
<https://doi.org/10.1134/S1070363223020135>
16. Sidorenko G.V., Miroslavov A.E., Tyupina M.Yu., Gurzhiy V.V., Sakhonenkova A.P., Lumpov A.A. // Inorg. Chem. 2023. Vol. 62. P. 15593–15604.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02204>
17. Alberto R., Schibli R., Egli A., Schubiger A.P., Abram U., Kaden T.A. // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. P. 7987–7988.
<https://doi.org/10.1021/ja980745t>
18. Alberto R., Ortner K., Wheatley N., Schibli R., Schubiger A.P. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 3135–3136.
<https://doi.org/10.1021/ja003932b>
19. Miroslavov A.E., Lumpov A.A., Sidorenko G.V., Levitskaya E.M., Gorshkov N.I., Suglobov D.N., Alberto R., Braband H., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananayev I.G. // J. Organomet. Chem. 2008. Vol. 693. № 1. P. 4–10.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.09.032>
20. Hassanzadeh L., Erfani M., Sadat Ebrahimi S.E. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2012. Vol. 55. P. 371–376.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.2953>
21. Mastrostamatis S.G., Papadopoulos M.S., Pirmettis I.C., Paschali E., Varvarigou A.D., Stassinopoulou C.I., Raptopoulou C.P., Terzis A., Chiotellis E. // J. Med. Chem. 1994. Vol. 37. P. 3212–3218.
<https://doi.org/10.1021/jm00046a004>
22. Zhang J., Yu Q., Huo J., Pang Y., Yang S., He Y., Tang T., Yang C., Wang X. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. Vol. 283. P. 481–485.
<https://doi.org/10.1007/s10967-010-0455-2>
23. Arndt F., Amstutz E.D., Myers R.R. // Org. Synth. 1935. Vol. 15. P. 48.
<https://doi.org/10.15227/orgsyn.015.0048>
24. Arndt F. // Org. Synth. 1935. Vol. 15. P. 3.
<https://doi.org/10.15227/orgsyn.015.0003>
25. Caddick S., Judd D.B., Lewis A.K. de K., Reich M.T., Williams M.R.V. // Tetrahedron. 2003. Vol. 59. P. 5417–5423.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(03\)00858-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00858-5)
26. Miroslavov A.E., Polotskii Y.S., Gurzhiy V.V., Ivanov A.Yu., Lumpov A.A., Tyupina M.Yu., Sidorenko G.V., Tolstoy P.M., Maltsev D.A., Suglobov D.N. // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 7861–7869.
<https://doi.org/10.1021/ic500327s>
27. Тюпина М.Ю., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Гуржий В.В., Сахоненкова А.П. // ЖОХ. 2022. Т. 92. С. 110–120.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22010127>
28. Ruan Q., Zhang X., Gan Q., Fang S., Zhang J. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 323. P. 851–859.
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-07005-7>
29. Krop H.B., Van Velzen M.J.M., Parsons J.R., Govers H.A.J. // Chemosphere. 1997. Vol. 34. P. 107–119.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(96\)00371-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(96)00371-2)
30. Vandecapelle M., De Vos F., Vermeirsch H., De Ley G., Audenaert K., Leysen D., Dierckx R.A., Slegers G. // Nucl. Med. Biol. 2001. Vol. 28. P. 639–643.
[https://doi.org/10.1016/S0969-8051\(01\)00223-2](https://doi.org/10.1016/S0969-8051(01)00223-2)

“2+1_B” Technetium-99m Tricarbonyl Complexes with N,N'-Bidentate Ligands and Methyl 14-Isocyano-3-Methyltetradecanoate

A. E. Miroslovov^{a, b, c}, P. M. Kuz'menko^b, M. Yu. Tyupina^{a, c}, A. P. Sakhonenkova^{a, c},
G. V. Sidorenko^{a, c, *}, A. R. Kochergina^{a, b, c}, and S. A. Krotov^a

^aKhlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, St. Petersburg, 194021 Russia

^bSt. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia

^cOzyorsk Institute of Technology, Branch of National Research Nuclear University MEPhI, pr. Pobedy 48, Ozyorsk, Chelyabinsk oblast, 456783 Russia

*e-mail: gevasid@mail.ru

Received August 8, 2024; revised August 20, 2024; accepted August 21, 2024

A novel procedure was developed for preparing methyl 14-isocyano-3-methyltetradecanoate. It consists of 12 steps. “2+1_B” tricarbonyl complexes $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOMe}]^+$, where $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = 2,2'-bipyridine (bipy) or 1,10-phenanthroline (phen), were prepared by the reaction of $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{H}_2\text{O}, \text{EtOH})]^+$ with methyl 14-isocyano-3-methyltetradecanoate in aqueous ethanol. The formation of technetium-99m complexes was confirmed by HPLC, and the partition coefficient (*n*-octanol/water) of these complexes was measured.

Keywords: technetium, tricarbonyl complexes, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, methyl 14-isocyano-3-methyltetradecanoate, lipophilicity

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ УРАНИЛА С ДЕФИЦИТОМ АНИОНОВ NO_3^-

© 2024 г. В. Л. Софронов*, В. А. Лаврентьев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ,
636036, Россия, Томская обл., г. Северск, пр. Коммунистический, д. 65
Сибирский химический комбинат, 636039, Томская обл., г. Северск, ул. Курчатова, д. 1
*e-mail: vlsofronov@mephi.ru

Получена 29.05.2024, после доработки 14.08.2024, принята к публикации 21.08.2024

Исследованы режимы растворения оксидов урана различного химического состава в растворах азотной кислоты при различных концентрациях и расходах с получением растворов гидроксонитратов уранила с дефицитом анионов NO_3^- . Определена зависимость растворимости гидроксонитратов уранила от дефицита азотной кислоты относительно стехиометрии и от температуры. Показано, что в этих растворах растворимости гидроксонитратов уранила выше растворимости нитратов уранила, полученных при стехиометрическом или избыточном содержании азотной кислоты, причем с увеличением дефицита анионов NO_3^- и с повышением температуры растворимости гидроксонитратов повышаются. Изучена кинетика растворения оксидов урана при различных температурных режимах с получением растворов с дефицитом анионов NO_3^- относительно стехиометрии. Определена начальная скорость растворения U_3O_8 в водном растворе нитрата уранила в интервале температур от 40 до 104°C.

Ключевые слова: оксиды урана, азотная кислота, дефицит, нитрат уранила, гидроксонитрат уранила, гидролиз, растворимость.

DOI: 10.31857/S0033831124050045

ВВЕДЕНИЕ

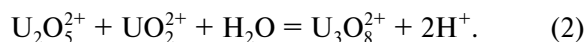
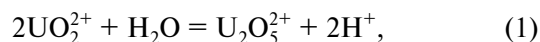
Растворы уранила с дефицитом нитрат-ионов получают в процессе растворения оксидов урана азотной кислотой, выделившейся за счет гидролиза нитрата уранила до гидроксонитрата уранила. Азотнокислые растворы уранила, содержащие дефицит анионов NO_3^- , используют при импрегнировании урана в пористые графитовые заготовки с целью получения уран-графитовых тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) при получении микросфер в золь–гель-технологии для получения керамического топлива [1].

В книге Г. Сиборга [2] указано, что «растворы солей уранила являются настоящими кислотами, поэтому в водных растворах солей уранила могут быть растворены большие количества UO_3 ».

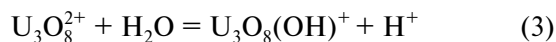
Изучению гидролиза уранил-иона посвящено достаточно много работ [1–9], но результаты этих работ в некоторой степени противоречивы. Считают, что существуют такие продукты гидролиза, как $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$, $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$, $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})^+$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_3^-$ и другие.

В работе Ж. Саттона, цитируемой в книге [3], в целях изучения гидролиза измеряли pH растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$, которые титровали щелочью (NaOH) или кислотой (HClO_4), а также исследовали влияние гидролиза на спектр UO_2^{2+} . Кривая титрования имеет

ряд изломов, указывающих на образование нескольких гидролизированных форм в растворе. По мнению Ж. Саттона, первая стадия гидролиза с образованием UO_2OH^+ отсутствует, и в растворе сразу образуются полимеры $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ и $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$ по уравнениям (1) и (2):



Ж. Саттон также представил доказательства существования тримера согласно уравнению (3)



и нейтральных или отрицательно заряженных полимеров $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ и $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})^-$.

Ж. Хирн и А. Уайт [4], проведя особенно тщательное измерение pH растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$, наряду с $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ обнаружили существование формы UO_2OH^+ , не замеченной Ж. Саттоном и другими исследователями.

Н. Комарь и З. Третьяк спектрофотометрическим методом показали [5], что при $\text{pH} > 3$ в результате реакции гидролиза может также в незначительных количествах возникать ион UO_2OH^+ по уравнению (4):

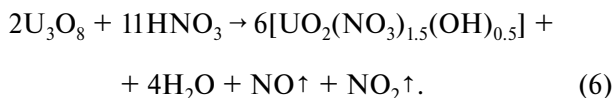
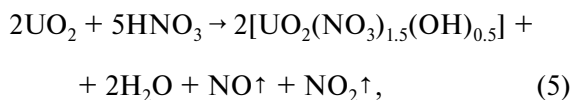


Н. Комарь и З. Третьяк нашли для константы гидролиза значение 8.3×10^{-5} , которое лишь немного отличается от величины 8.1×10^{-5} , полученной В. Харрисом и И. Кольтгофом с применением полярографического метода [3].

С. Брусиловский изучал схему гидролиза уранил-иона путем потенциометрического титрования растворов уранила щелочью. Автором было найдено [3], что при прибавлении щелочи, когда отношение $\text{OH}^-/\text{UO}_2^{2+}$ в растворе меняется от 0 до 1 (при концентрации урана от 0.1 до 1.0×10^{-5} моль/л), уранил-ион переходит преимущественно в $\text{UO}_2(\text{OH})^+$. При дальнейшем прибавлении щелочи, после соотношения $\text{OH}^-/\text{UO}_2^{2+} = 1$, начинается процесс конденсации, в растворе возрастает количество полимерных однозарядных ионов типа $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_n\text{OH}^+$. Образование ионов типа $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ и $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$ в этой области, как считает автор, практически не имеет места. При соотношении $\text{OH}^-/\text{UO}_2^{2+}$ от 1 до 1.4–1.6 наступает область метастабильных коллоидных растворов, где полимеры $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_n\text{OH}^+$ неустойчивы и переходят в коллоидную форму гидроксида уранила; коллоиды постепенно разрушаются с осаждением $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При соотношении $\text{OH}^-/\text{UO}_2^{2+}$ от 1.4–1.6 до 1.9–2.0 идет осаждение гидроксида уранила, и при дальнейшем прибавлении щелочи начинается переход гидроксида в уранаты и полиуранаты.

Из этих данных можно сделать вывод, что в азотнокислых растворах уранила максимальная степень дефицита NO_3^- (или дефицита азотной кислоты, если учитывать ее расход на перевод гидроксонитрата уранила $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ в нитрат уранила) достигается при образовании $\text{UO}_2(\text{OH})^+$. При соотношениях $\text{OH}^-/\text{UO}_2^{2+} > 1$ в растворе происходит полимеризация UO_2^{2+} с образованием полимеров $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_n\text{OH}^+$, переходящих в коллоидную форму.

В патенте [6] описан способ приготовления концентрированных анион-дефицитных растворов солей уранила: нитратов, хлоридов и сульфатов. В основу способа применительно к нитратам положено растворение оксидов урана, описываемое уравнениями (5) и (6):



Растворение оксидов урана по уравнениям (5) и (6) приводит к получению анион-дефицитных растворов уранила. По данным [6] растворимость урана в растворе, полученном по уравнению (6), составила 3.14 моль/л, плотность раствора — 1.965 г/см³ (20.6°C), молярное отношение NO_3^-/U — 1.44.

Известен способ приготовления анион-дефицитных растворов [7] растворением оксидов урана в разбавленной азотной кислоте, количество которой определяли в расчете на получение в растворе молярного отношения нитрат-иона к урану, равного 1.5. При растворении U_3O_8 в растворе азотной кислоты при молярном отношении $\text{HNO}_3/\text{U}_3\text{O}_8$, равном 5.5, был получен раствор с $[\text{U}] = 2.82$ моль/л, плотность раствора 1.866 г/см³ (21°C).

Известен способ приготовления анион-дефицитных растворов растворением оксидов урана в водном растворе нитрата тория [8]. Полученные подобным образом растворы при добавлении уротропина и мочевины могут быть использованы для производства микросферического керамического топлива золь-гель-методом.

Известен способ растворения некондиционного и отработавшего ядерного топлива в водных растворах нитрата или хлорида железа [9] за счет кислоты, выделившейся в процессе гидролиза соли. Достоинство данного способа заключается в исключении использования концентрированных растворов азотной кислоты.

Применительно к технологии переработки химических концентратов природного и регенерированного урана использование анион-дефицитных растворов гидроксонитрата уранила общей формулы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ за счет более высокой растворимости U в этих растворах ($[\text{U}] = 3.14$ моль/л = 747.3 г/л при 20.6°C [6]) в сравнении с растворами нитрата уранила позволит увеличить производительность оборудования, применяемого для переработки концентратов (оксидов) урана. Однако в рассмотренных работах не было обнаружено каких-либо сведений о скорости растворения оксидов урана в растворах нитрата уранила и о зависимости растворимости урана в азотнокислых анион-дефицитных растворах от температуры.

В настоящей работе исследовано растворение оксидов урана с получением анион-дефицитных растворов уранила, определены растворимость урана в этих растворах в зависимости от температуры растворов, а также скорость растворения оксидов урана в растворах нитрата уранила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование растворения UO_2 , UO_3 и U_3O_8 в азотной кислоте

Растворение UO_2 и UO_3 . В переработку на начальную стадию аффинажа поступают химические концентраты природного урана (ХКПУ) в виде диоксида урана, октаоксида триурана или оксиды, имеющие промежуточный состав. Часть поставок исходного уранового сырья приходится на регенерированный уран в виде UO_3 .

Растворение UO_3 в азотной кислоте происходит без образования нитрозных газов, а растворение UO_2 или U_3O_8 в растворе HNO_3 сопровождается выделением нитрозных газов по уравнениям, приведенным в табл. 1. Причем чем выше степень восстановления азота из кислоты, тем меньше расход HNO_3 в пересчете на г U.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что расход HNO_3 на растворение UO_3 [уравнение (9)] меньше, чем на растворение UO_2 [уравнения (7), (8)] и U_3O_8 [уравнения (10), (11)].

В лабораторных условиях провели растворение UO_2 (опыты 1 и 2) и UO_3 (опыт 3) в растворах HNO_3 с получением анион-дефицитных растворов нитрата уранила. Режимы растворения приведены в табл. 2; они выбраны исходя из задачи подтвердить возможность получения анион-дефицитных растворов уранила с максимальной [U], полученной авторами публикаций [6, 7].

В опытах 1 и 2 растворяли UO_2 (порошок черного цвета) в растворе 6 моль/л HNO_3 при температуре 80°C , а в опыте 3 — UO_3 при температуре 95°C . После полного растворения оксидов урана полученные растворы охлаждали до комнатной температуры и анализировали на содержание HNO_3 и U. Содержание урана и азотной кислоты в пробах (здесь и в последующих опытах) определяли комплексонометрическим [10] и потенциометрическим [11] методами соответственно. Дефицит HNO_3 определяли введением добавки раствора 1.0 моль/л HNO_3 к отобранной аликвоте с переводом гидроксонитрата уранила в нитрат уранила и по найденной $[\text{HNO}_3]$ рассчитывали дефицит HNO_3 . Значение дефицита HNO_3 (как и дефицита по анионам NO_3^-) показывали со знаком минус.

Результаты определений, пересчитанные на исходные объемы полученных от растворения растворов урана, представлены в табл. 2.

Результаты исследований, приведенные в табл. 2, показывают, что в опытах 1 и 2 при снижении расхода HNO_3 ниже 0.706 г на г U, соответствующего уравнению (8) (табл. 1), получают анион-дефицитные растворы урана. При этом с уменьшением расхода HNO_3 величина дефицита анионов NO_3^- увеличивается.

Следует отметить, что уран в форме гидроксонитратов в полученных растворах не кристаллизовался

при комнатной температуре, т.е. растворимость урана (651.6 и 772.1 г/л) в анион-дефицитных растворах была выше растворимости нитрата уранила (для сравнения: растворимость нитрата уранила, как будет показана ниже, составляет 620 г/л по U при 25°C).

В опыте 3 растворение UO_3 (регенерированного урана) проходило по уравнению (9) (табл. 1).

Растворение UO_3 (порошок оранжевого цвета) проводили с расходом, обеспечившем получение раствора с дефицитом анионов NO_3^- . Опыт проводили так же, как и опыты 1 и 2, однако после охлаждения из раствора выпали кристаллы гидроксонитратов уранила состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$. Состав маточного раствора приведен в табл. 2.

Расход HNO_3 на растворение UO_3 составил 0.35 г HNO_3 на г U (табл. 2), что значительно меньше стехиометрического расхода HNO_3 на растворение UO_3 (0.529 г HNO_3 на г U, табл. 1).

Результаты проведенных опытов показывают, что с увеличением в азотнокислых растворах уранила дефицита анионов NO_3^- (или дефицита азотной кислоты, если учитывать ее расход на перевод $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ в нитрат) растворимость урана растет. Если при температуре 25°C максимальная растворимость нитрата уранила составила по урану 620 г/л, то при дефиците HNO_3 , равном -65 г/л, растворимость по урану увеличилась до 881.9 г/л, что значительно выше растворимости U, приведенной в публикациях [6, 7]. Это доказывает, что гидроксонитраты уранила общей формулы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ имеют более высокую растворимость, чем нитрат уранила.

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что, устанавливая удельный расход HNO_3 ниже стехиометрических значений, полученных из уравнений (7)–(11) (табл. 1), можно получать растворы гидроксонитратов уранила с дефицитом нитрат-ионов, в которых растворимость урана выше, чем в азотнокислых растворах нитрата уранила.

Растворение U_3O_8 . В опытах растворяли U_3O_8 (порошок черного цвета с содержанием урана 84.0 мас%). Гранулометрический состав U_3O_8 : более 0.064 мм — 3.87 мас%, менее 0.064 мм — 96.13 мас%. Цель опытов состояла в получении

Таблица 1. Уравнения реакций растворения оксидов урана и стехиометрические расходы азотной кислоты при их растворении

№ уравнения	Уравнение реакции	Стехиометрический расход HNO_3 , г/г U
7	$\text{UO}_2 + 4\text{HNO}_3 = \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,	1.059
8	$3\text{UO}_2 + 8\text{HNO}_3 = 3\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$,	0.706
9	$\text{UO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$,	0.529
10	$\text{U}_3\text{O}_8 + 8\text{HNO}_3 = 3\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.	0.706
11	$3\text{U}_3\text{O}_8 + 20\text{HNO}_3 = 9\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 10\text{H}_2\text{O}$,	0.588

Таблица 2. Состав растворов, полученных при растворении оксидов урана в растворах HNO_3

Параметр	№ опыта		
	1	2	3
Режим растворения ХКПУ			
ХКПУ	UO_2	UO_2	UO_3
Масса ХКПУ, г	9.0	8.0	65.0
Объем HNO_3 , мл	12.0	12.0	60.0
$[\text{HNO}_3]$, моль/л	6.0	6.0	5.0
Расход HNO_3/U , г/г	0.57	0.64	0.35
Продолжительность полного растворения, мин	20.0	7.0	30
Температура растворов в процессе растворения, °C	80	80	95
Состав растворов урана			
Дефицит HNO_3 , г/л	–38.8	–11.5	–65.0
Дефицит по анионам NO_3^- , г/л	–38.2	–11.3	–64.0
$[\text{U}]$, г/л	772.1	651.6	881.9
Расход HNO_3 , г HNO_3 /г U	0.57	0.64	0.35

Примечания:

1. Стехиометрические расходы HNO_3 для растворения UO_2 по уравнению (8), UO_3 по уравнению (9) и U_3O_8 по уравнению (10) равны 0.706, 0.529 и 0.706 (г HNO_3)/(г U) соответственно (см. табл. 1).
2. В опытах 1 и 2 растворы не кристаллизовались при комнатной температуре.
3. В опыте 3 раствор частично закристаллизовался, определили состав маточного раствора.
4. Расход HNO_3/U определяли отношением массы HNO_3 , принятой на растворение, к массе U в навеске оксида урана (без учета HNO_3 , появившейся в процессе гидролиза уранил-ионов).

анион-дефицитных растворов гидроксонитратов уранила с более высокой $[\text{U}]$.

Опыты проводили по следующей методике.

Раствор азотной кислоты помещали в коническую колбу, снабженную дефлегматором. Колбу нагревали на плитке до кипения раствора. Далее с колбы снимали дефлегматор, в раствор вводили 10.0 г U_3O_8 , снова на колбу устанавливали дефлегматор и кипятили раствор до полного растворения порошка U_3O_8 . Далее раствор охлаждали до комнатной температуры 25°C и анализировали на содержание HNO_3 и U.

Провели две серии опытов, отличавшихся $[\text{HNO}_3]$ в исходных растворах: 300 г/л (4.8 моль/л) и 360 г/л (5.7 моль/л). Результаты опытов приведены в табл. 3 и на рис. 1.

Из данных, представленных в табл. 3 и на рис. 1 (в первой серии в опытах 1–4 для растворения U_3O_8 использовали раствор с $[\text{HNO}_3] = 300$ г/л), видно, что снижение расхода HNO_3 в пересчете на 1.0 г U с 2.12 до 1.69 мл приводит к увеличению $[\text{U}]$ до 1032.95 г/л (4.34 моль/л) и снижению $[\text{HNO}_3]$ в растворах вплоть до получения растворов с дефицитом HNO_3 , равным –117.0 г/л (1.86 моль/л). При этом продолжительность полного растворения порошка U_3O_8 увеличилась с уменьшением расхода HNO_3 , но не превышала 8 мин.

Увеличение $[\text{HNO}_3]$ в исходном растворе с 300 до 360 г/л во второй серии опытов привело к снижению дефицита HNO_3 в полученных растворах и $[\text{U}]$.

При этом расход HNO_3/U (г/г), найденный как сумма расхода HNO_3 , присутствующей в исходном растворе, и HNO_3 , образующейся в процессе гидролиза уранила, менялся незначительно в обеих экспериментальных сериях.

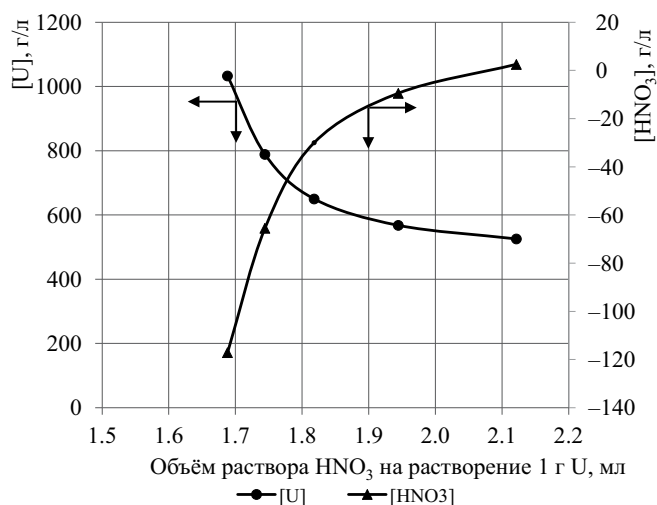
Таким образом, полученные результаты показали, что растворение U_3O_8 в условиях дефицита HNO_3 позволяет получать растворы с $[\text{U}]$ до 1032.95 г/л при условии достижения глубокого дефицита HNO_3 : –117.10 г/л (или по NO_3^- –115.1 г/л), что значительно превосходит показатели, опубликованные в работах [6, 7].

Изотермы растворимости $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ в растворах азотной кислоты

Знание изотермы растворимости гидроксонитратов уранила общей формулы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ позволяет максимально поднять $[\text{U}]$ в анион-дефицитных растворах (это позволит значительно уменьшить объемы технологических аппаратов) и одновременно исключить опасность кристаллизации гидроксонитратов уранила в технологических аппаратах и безопасно вести технологические процессы.

Таблица 3. Составы растворов, полученных при растворении U_3O_8 в растворах HNO_3

№ опыта	Объем HNO ₃ , мл	Расход		Продолжительность рас- творения, мин	Объем рас- твора, мл	Состав раствора	
		HNO ₃ /U, г/г	объем рас- твора HNO ₃ на 1 г U, мл			[U], г/л	[HNO ₃], г/л
Растворение U ₃ O ₈ в растворе с [HNO ₃] = 300 г/л							
1	17.70	0.75	2.12	1.42	15.90	525.60	2.50
2	16.20	0.71	1.94	2.28	14.70	567.85	-9.50
3	14.70	0.71	1.74	4.10	10.70	788.75	-65.50
4	13.10	0.67	1.69	8.00	7.60	1032.95	-117.10
Растворение U ₃ O ₈ в растворе с [HNO ₃] = 360 г/л							
1	17.70	0.63	2.17	0.50	15.6	521.90	68.00
2	16.20	0.61	2.00	0.75	14.0	580.00	49.00
3	14.70	0.67	1.73	1.20	12.2	695.00	-24.50
4	13.10	0.64	1.64	2.00	11.0	726.50	-58.00

**Рис. 1.** Зависимость состава полученного раствора от соотношения HNO_3/U на операции растворения U_3O_8 в растворе с $[HNO_3] = 300$ г/л.

Для установления зависимости растворимости гидроксонитратов уранила в растворе уранила от дефицита HNO_3 (или дефицита нитрат-ионов) были проведены опыты по растворению порошка U_3O_8 . Полученный раствор гидроксонитратов уранила с дефицитом нитрат-ионов разделяли на несколько порций, в которые вводили концентрированную HNO_3 для получения растворов с заданной $[HNO_3]$. Полученные растворы первоначально охлаждали в криостате до появления кристаллов, затем поднимали температуру исследуемой порции раствора до заданной и выдерживали в криостате (термостате) при заданной температуре с периодическим перемешиванием кристаллов в маточном растворе встряхиванием в течение 1 ч. Далее в маточном растворе определяли $[U]$ и $[HNO_3]$.

Результаты представлены на рис. 2. По оси $[HNO_3]$ значение 0.0 соответствует стехиометрическому содержанию кислоты при растворении нитрата уранила в воде.

Из представленных на рис. 2 графиков следует, что с увеличением дефицита HNO_3 (или эквивалентного дефицита нитрат-ионов) относительно стехиометрического соотношения растворимость гидроксонитратов уранила общей формулы $UO_2(NO_3)_x(OH)_{2-x}$ увеличивается. Это открывает возможность получать растворы с $[U] > 600$ г/л, которые при охлаждении до температуры $25^\circ C$ не будут кристаллизоваться. Из рис. 2 также следует, если получать растворы с $[U]$ до 600 г/л и дефицитом $[HNO_3] -(0.5-1.0)$ моль/л, то эти растворы будут устойчивы при снижении температуры до $15^\circ C$.

Определим условия растворения оксидов урана UO_3 и UO_2 для получения раствора, не кристаллизующегося при температуре $15^\circ C$. Первоначально построим зависимость изменения состава растворов, полученных при растворении UO_3 и UO_2 в растворах следующего состава (г/л): 1 — $[U]$ 500 и $[HNO_3]$ 60; 2 — $[U]$ 400 и $[HNO_3]$ 20; 3 — $[U]$ 450 и $[HNO_3]$ 40.

На рис. 3 представлены экспериментально полученные зависимости (области существования растворов нитрата уранила, полученные при растворении оксидов урана в растворах 1, 2 и 3) и изотерма растворимости $UO_2(NO_3)_x(OH)_{2-x}$ в растворах азотной кислоты для температуры $15^\circ C$ (сплошная линия).

Из рис. 3 видно, что растворение UO_3 в растворе 3 ($[U]$ 450, $[HNO_3]$ 40 г/л) обеспечивает получение растворов, не кристаллизующихся при температуре $15^\circ C$ (состав этих растворов обозначен на рис. 3 линией 3). Замена UO_3 на UO_2 дает растворы с более низкими $[U]$ и $[HNO_3]$, составы которых на рис. 3 расположены значительно ниже изотермы растворимости $UO_2(NO_3)_x(OH)_{2-x}$.

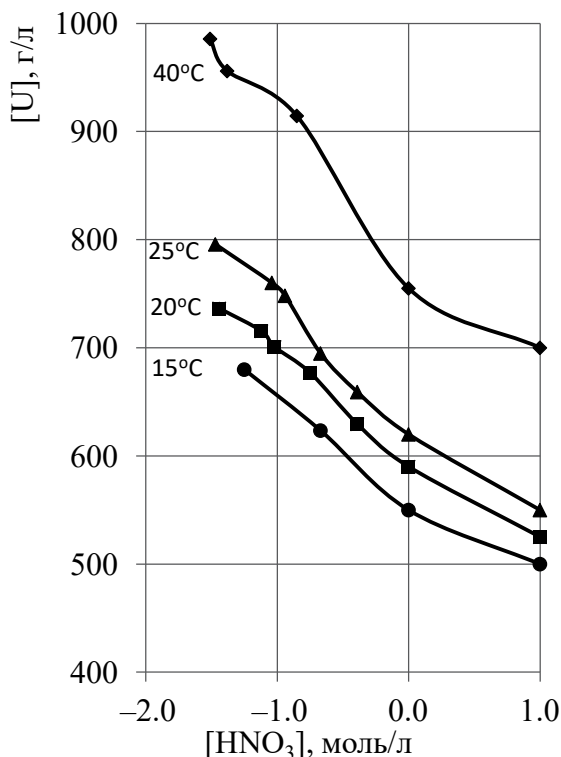


Рис. 2. Изотермы растворимости $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ в растворах азотной кислоты.

Таким образом, если растворение оксидов урана проводить в растворе с $[\text{U}]$ 450, $[\text{HNO}_3]$ 40 г/л, то до $[\text{U}] \approx 700$ г/л будут получаться растворы, устойчивые к кристаллизации до температуры 15°C .

Для практики представляет интерес состав кристаллогидрата гидроксонитрата уранила, кристаллизующегося из раствора, полученного с дефицитом азотной кислоты (в сравнении с раствором нитрата уранила), т.е. распределение ионов NO_3^- и OH^- в процессе кристаллизации.

Раствор гидроксонитрата уранила с дефицитом азотной кислоты получали частичным растворением U_3O_8 в растворе нитрата уранила, а последующую кристаллизацию кристаллогидрата гидроксонитрата уранила проводили путем охлаждения раствора. Опыт проводили в следующей последовательности. В конической колбе с дефлегматором нагревали до кипения 75 мл раствора нитрата уранила состава: $[\text{U}]$ 454.0, $[\text{HNO}_3]$ 12.1 г/л. Затем в него вносили 20 г U_3O_8 . Раствор нитрата уранила нагревали до кипения и выдерживали при кипении в течение 15 мин.

После охлаждения пульпы до температуры 30°C пульпу разделяли фильтрацией. Получили исходный раствор объемом 45 мл с $[\text{U}]$ 950.1 г/л, дефицит $[\text{HNO}_3]$ -92.5 г/л, и осадок (U_3O_8) объемом 5 мл. Осадок растворили в концентрированной HNO_3 . Получили 76 мл раствора с $[\text{U}]$ 80.2 г/л.

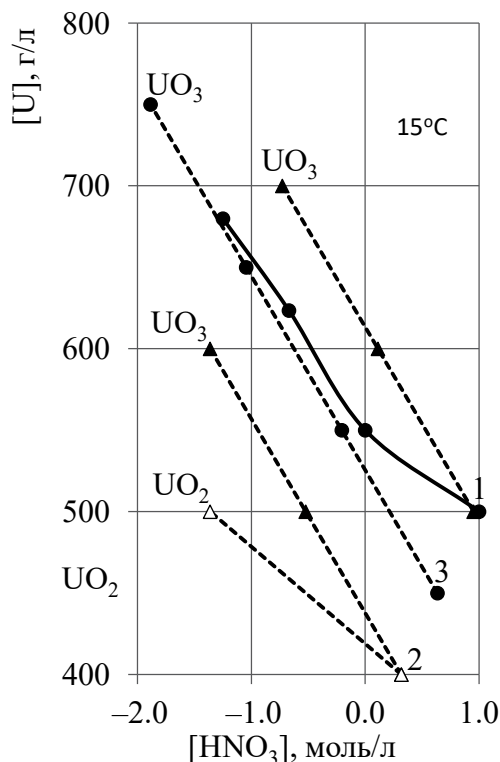


Рис. 3. Изотерма растворимости $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ в растворах азотной кислоты и области существования растворов нитрата уранила. 1–3 — номера растворов (см. текст).

Исходный раствор от растворения U_3O_8 выдерживали в течение 1 сут при температуре 18°C без перемешивания. Из раствора выпали кристаллы. Декантацией отделили от кристаллов 21.0 мл маточного раствора. Определили его состав: $[\text{U}]$ 807.6 г/л, дефицит $[\text{HNO}_3]$ -109.5 г/л.

Кристаллы растворили в воде. Получили 50 мл раствора состава: $[\text{U}]$ 409.7 г/л, дефицит $[\text{HNO}_3]$ -31.5 г/л.

Результаты определений представлены в табл. 4.

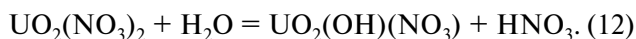
Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что в процессе кристаллизации гидроксонитрата уранила из раствора, полученного с дефицитом азотной кислоты (в исходном растворе уран находился с ионами OH^- и NO_3^- в соотношении: $\text{UO}_2(\text{OH})_{0.37}(\text{NO}_3)_{1.63}$), в маточном растворе дефицит азотной кислоты увеличивался. Следовательно, кристаллы гидроксонитрата уранила в процессе кристаллизации обеднялись гидроксильными группами — в кристаллической фазе уран находился с ионами OH^- и NO_3^- в соотношении $\text{UO}_2(\text{OH})_{0.29}(\text{NO}_3)_{1.71}$.

Кинетика растворения U_3O_8 в растворе нитрата уранила. В процессе растворения оксидов урана в растворе азотной кислоты растворение проходит первоначально за счет остаточной азотной кислоты, а после ее полного расходования растворение идет

Таблица 4. Распределение U и HNO₃ в процессе кристаллизации гидроксонитрата уранила, полученного из раствора уранила с дефицитом азотной кислоты

Наименование раствора	Параметр					
	объем, мл	[U], г/л	[HNO ₃], г/л	HNO ₃ /U, моль/моль	Масса U, г	Содержание U, %
Раствор нитрата уранила	75	454.0	12.1	0.10	34.1	100
U ₃ O ₈ (84.0% U)	20 (г)	—	—	—	16.8	
Раствор осадка (U ₃ O ₈)	76	80.2	—	—	6.1	12
Исходный раствор	45.0	950.1	−92.5	−0.37	42.8	84
Маточный раствор	21.0	807.6	−109.5	−0.51	17.0	33
Раствор гидроксонитрата уранила	50.0	409.7	−31.5	−0.29	20.5	40

за счет азотной кислоты, появляющейся в процессе гидролиза нитрата уранила по уравнению (12):



Экспериментально определяли скорость растворения U₃O₈ в растворе нитрата уранила состава: [U] 490.5, [HNO₃] 12.6 г/л. Растворение проводили следующим образом. В стеклянном реакторе, оборудованном водяной рубашкой, термостатировали при заданной температуре 20 мл раствора нитрата уранила. Далее в раствор нитрата уранила вводили U₃O₈ (содержание урана 84.0 мас%) и при перемешивании механической мешалкой выдерживали заданное время. Затем полученную пульпу переносили в стакан с 70 мл дистиллированной воды, имеющей комнатную температуру. Объем пульпы доводили дистиллированной водой до 100 мл и перемешивали. Пульпу разделяли фильтрацией и затем в фильтрате определяли содержание U и HNO₃ (перед определением HNO₃ из раствора удаляли растворенную HNO₂ барботажом воздуха).

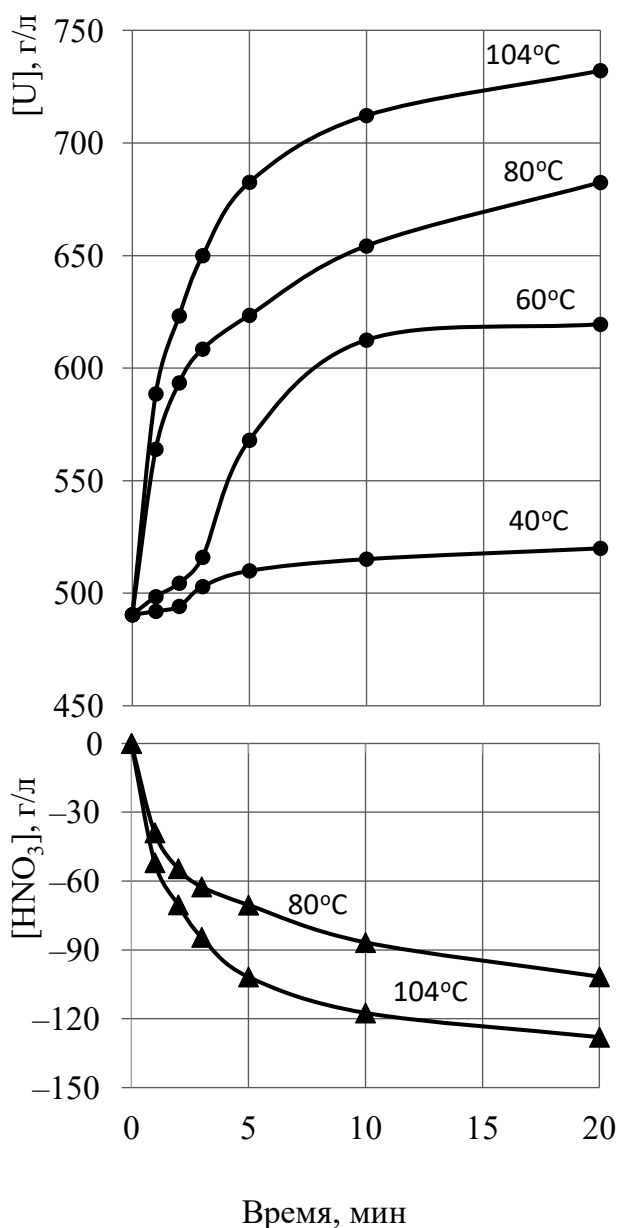
Скорость растворения U₃O₈ определяли как прирост [U] в течение первой минуты растворения U₃O₈, что является начальной скоростью растворения.

Результаты опытов приведены на рис. 4–6.

Из рис. 4 и 5 видно, что скорость растворения U₃O₈ в растворе нитрата уранила сильно зависит от температуры. При температуре 104°C (растворение U₃O₈ проводили в кипящем растворе нитрата уранила, помещенном в коническую колбу, оснащенную дефлегматором) U₃O₈ полностью растворился за 20 мин, а при температуре 40°C за 20 мин растворилось лишь 12.2% U₃O₈.

При растворении U₃O₈ в растворе нитрата уранила наблюдался рост [U] и снижение [HNO₃], что на рис. 4 отражено ростом дефицита HNO₃.

Из данных, представленных на рис. 6, видно, что начальная скорость растворения U₃O₈ в азотной кислоте увеличивается с ростом температуры растворов, причем достаточно резко при достижении 70°C, поэтому в производственных условиях процесс

**Рис. 4.** Изменение [U] и [HNO₃] в процессе растворения U₃O₈ в растворе нитрата уранила при различной температуре.

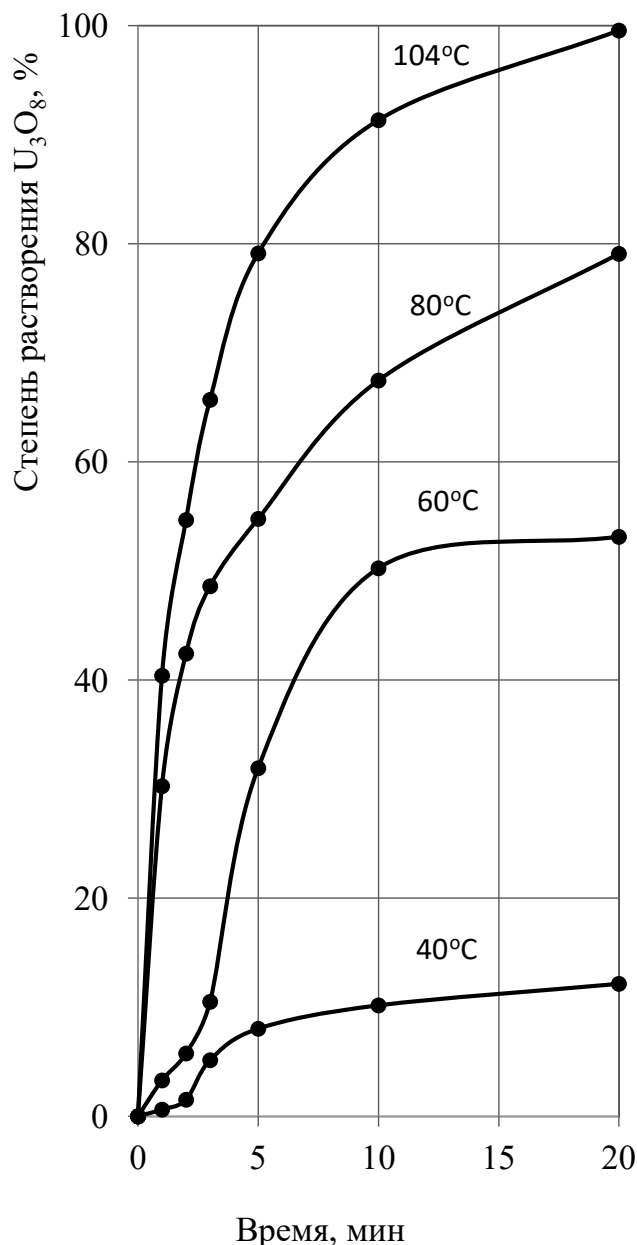


Рис. 5. Зависимость степени растворения U_3O_8 в растворе нитрата уранила от температуры.

растворения оксидов урана следует проводить при температурах 80–90°C.

Результаты проведенных опытов показали следующее:

- в азотнокислых растворах с дефицитом HNO_3 растворимость урана выше, чем в растворах с остаточной $[HNO_3] > 0$ моль/л. Растворы с $[U]$ 600 г/л и $[HNO_3] - (0.5-1.0)$ моль/л устойчивы (не кристаллизуются) при снижении температуры до 15°C;

- растворение U_3O_8 в растворе с $[HNO_3]$ 5.7 моль/л (4.8 моль/л) при температуре 104°C и расходе HNO_3 1.73 мл на 1 г U идет до полного растворения U_3O_8

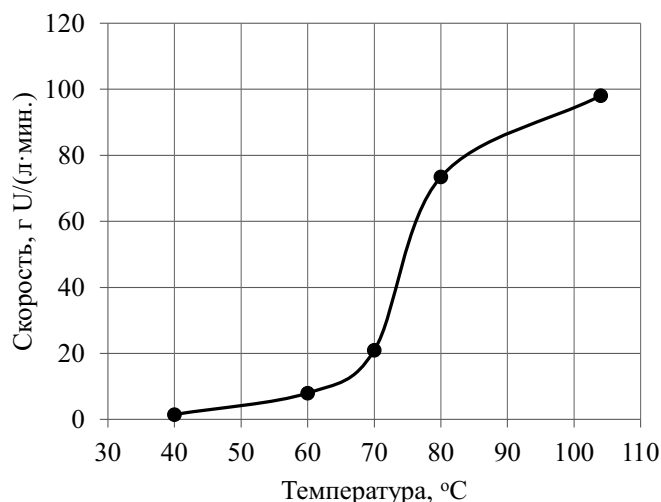


Рис. 6. Зависимость скорости растворения U_3O_8 в растворе нитрата уранила от температуры раствора.

и завершается за 20 мин с получением раствора с дефицитом HNO_3 – 128 г/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты продемонстрировали возможность растворения оксидов урана растворами нитрата уранила с получением высококонцентрированных по урану азотнокислых растворов (гидроксонитратов уранила) с дефицитом азотной кислоты, устойчивых к кристаллизации в производственных условиях в широком интервале концентраций урана.

В экспериментах по растворению октаоксида триурана (U_3O_8) получены расходные коэффициенты для растворов HNO_3 , обеспечивающие получение растворов уранила с дефицитом HNO_3 . Определены зависимости составов полученных растворов от соотношения HNO_3/U на операции растворения U_3O_8 в растворах с $[HNO_3]$ 300 и 360 г/л.

Получение растворов урана с дефицитом HNO_3 позволяет в производственных условиях поднять $[U]$ в растворах нитрата уранила, увеличив тем самым производительность технологического оборудования, применяемого для процесса растворения. Применение растворов уранила с дефицитом HNO_3 в гидрометаллургической технологии переработки концентратов природного и регенерированного урана открывает новые возможности в проведении исследований экстракционной очистки урана от лимитирующих примесей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лысенко Е.К., Марушкин Д.В., Миреев Т.А., Хмелевская И.В., Чумак Л.Г. Патент RU 2568729. Приоритет 15.10.2024. Оpubл. 20.11.2015 // Б.И. 2015. № 32.
2. Сиборг Г.Т., Кац Дж.Д. Химия актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1960. С. 194–195.
3. Виноградов А.П., Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Аналитическая химия урана / Под ред. А.П. Виноградова. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 31–33.
4. Вдовенко В.М. Современная радиохимия. М.: Атомиздат, 1969. С. 296.
5. Липилина И.И. Уранил и его соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 53.
6. Johannes B.W., Arend J., Marie E.H. US Patent 3838062. Priority of Jan. 15, 1971. Publ. Sept. 24, 1974.
7. Johannes B.W., Arend J., Marie E.A. US Patent 4051060. Priority of Nov. 28, 1975. Publ. Sept. 27, 1977.
8. Johannes B.W., Arend J., Marie E.A. US Patent 3838062. Priority of Jan. 15, 1971. Publ. Aug. 24, 1972.
9. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Мясо-едов Б.Ф., Перевалов С.А., Самсонов М.Д., Трофимов Т.И. Патент RU 2400846. Приоритет 02.07.2009. Оpubл. 27.09.2010 // Б.И. 2010. № 27.
10. ОИ 001.637-2007-2007: Методика комплексонометрического определения содержания урана в технологических растворах. Северск, срок действия продлен 26.12.2022. 15 с.
11. ИА 70/25-6.7-2012: Потенциометрический метод измерений массовой концентрации азотной кислоты. Северск, введена 15.06.2021. 54 с.

Obtaining Nitric Acid Solutions of Uranyl at Deficiency of NO_3^- Anions

V. L. Sofronov^{a,*} and V. A. Lavrentyev^{b,**}

^aSeversk Technological Institute, Branch of the National Research Nuclear University MEPhI, Kommunisticheskii pr. 65, Seversk, Tomsk oblast, 636036 Russia

^bSiberian Chemical Plant, ul. Kurchatova 1, Seversk, Tomsk oblast, 636039 Russia

e-mail: *vlsofronov@mephi.ru, **VALavrentyev@rosatom.ru

Received May 29, 2024; revised August 14, 2024; accepted August 21, 2024

The dissolution of uranium oxides of various chemical compositions at different nitric acid solution concentrations and flow rates with obtaining uranyl nitrate solutions with a deficiency of NO_3^- anions was studied. The dependences of the solubility of uranyl hydroxonitrates on the nitric acid deficiency relative to stoichiometry and temperature were determined. It was shown that the solubility of hydroxonitrates in these solutions is higher than the solubility of uranyl nitrates obtained with stoichiometric or excess nitric acid content. In addition, the solubility of hydroxonitrates increases with temperature. The kinetics of uranium oxide dissolution in various temperature regimes with the formation of solutions with nitric acid deficiency relative to stoichiometry were studied. The initial dissolution rate of U_3O_8 in uranyl nitrate solution was determined in the temperature range from 40 to 104°C.

Keywords: uranium oxides, nitric acid, deficiency, uranyl nitrate, uranyl hydroxonitrate, hydrolysis, solubility.

ЭКСТРАКЦИЯ U(VI), Th(IV) И ЛАНТАНИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ДИФЕНИЛ-N,N-ДИОКТИЛКАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДА И БИС[(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ]ИМИДА ЛИТИЯ

© 2024 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^{б, *}

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6

*e-mail: karan@iptm.ru

Получена 28.06.2024, после доработки 02.08.2024, принята к публикации 05.08.2024

Исследована экстракция ионов U(VI), Th(IV) и лантанидов(III) смесями дифенил-N,N-диоктилкарбамоилметилфосфиноксида (Ph_2Oct_2) и бис[(трифторметил)сульфонил]имида лития (LiTf_2N) в додекане, содержащем 10% октанола. Обнаружен эффект синергизма при экстракции ионов металлов такими смесями. При экстракции Ln(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 значения D_{Ln} в системе с Ph_2Oct_2 – LiTf_2N более чем на три порядка выше, чем при экстракции раствором Ph_2Oct_2 . Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, изучено влияние концентрации HNO_3 на экстракцию ионов металлов. Установлено, что ионы актинидов и лантанидов(III) экстрагируются смесью Ph_2Oct_2 и LiTf_2N из азотнокислых растворов по катионообменному механизму.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), лантаниды(III), азотная кислота, карбамоилметилфосфиноксиды, бис[(трифторметил)сульфонил]имид лития.

DOI: 10.31857/S0033831124050051

Карбамоилметилфосфиноксиды (КМФО) являются эффективными экстрагентами для извлечения актинидов и лантанидов(III) из азотнокислых растворов и используются в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1–4]. Повышение экстракционной способности КМФО достигается при добавке хлорной кислоты или перхлоратов щелочных металлов в водную фазу [5, 6] или в присутствии хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) [7–9]. Значительное увеличение коэффициентов распределения актинидов и лантанидов(III) наблюдается при использовании ионных жидкостей (ИЖ) – гексафторфосфатов или бис[(трифторметил)сульфонил]имидов метилалкилимидазолия [10–14] в качестве растворителя нейтральных экстрагентов, а также при добавке даже небольших количеств ИЖ в органическую фазу [15–18].

Процесс катионообменной экстракции ионов актинидов и Ln(III) нейтральными экстрагентами в присутствии бис[(трифторметил)сульфонил]имидов метилалкилимидазолия ($\text{C}_n\text{mimTf}_2\text{N}$) сопровождается переходом катионов C_nmim^+ в водную фазу [19], что приводит к загрязнению рафинатов экстракционных систем. Снижению таких загрязнений способствует увеличение длины углеводородного радикала катиона C_nmim^+ , однако это обычно приводит к значительному снижению эффективности экстракции ионов металлов в системах с ИЖ [14].

Бис[(трифторметил)сульфонил]имид лития ($\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (LiTf_2N), используемый в качестве прекурсора при синтезе ИЖ, обладает хорошей растворимостью в полярных органических растворителях, таких как *n*-октанол. Представляет интерес рассмотреть возможность использования LiTf_2N как компонента экстракционных систем для извлечения ионов металлов из азотнокислых растворов, что позволило бы исключить присутствие катионов C_nmim^+ в экстракционных системах.

В настоящей работе исследована экстракция ионов актинидов и Ln(III) из азотнокислых растворов смесями дифенил-N,N-диоктилкарбамоилметилфосфиноксида $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NOct}_2$ (Ph_2Oct_2) и LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифенил-N,N-диоктилкарбамоилметилфосфин-оксид (Ph_2Oct_2) синтезирован в Институте физиологически активных веществ РАН по известной методике [20]. Бис[(трифторметил)сульфонил]имид лития (Sigma–Aldrich), *n*-октанол и додекан (Вектон) использовали без дополнительной очистки.

Методика проведения экстракции Ln(III), U(VI) и Th(IV) описана в предыдущих работах [15, 16]. Исходная концентрация каждого из Ln(III), U(VI) и Th(IV) составляла $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, концентрацию

азотной кислоты в водной фазе варьировали в интервале 0.1–5.0 моль/л.

Содержание Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries 2 (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов (D) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения D не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по экстракции Ln(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов изомолярными смесями Ph_2Oct_2 и LiTf_2N указывают на проявление эффекта синергизма в системе (рис. 1). Наблюдаемый синергетический эффект может быть связан с вхождением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, приводящим к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами, экстрагируемыми растворами КМФО Ph_2Oct_2 из азотнокислых растворов.

При экстракции смесями Ph_2Oct_2 и LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола, происходит значительное увеличение степени извлечения ионов Ln(III) в органическую фазу (рис. 2, табл. 1S). Величина синергетического эффекта выражается как $SC = D/(D_L + D_{\text{LiTf}_2\text{N}})$ (где D_L , $D_{\text{LiTf}_2\text{N}}$ и D – коэффициенты распределения при экстракции индивидуальными

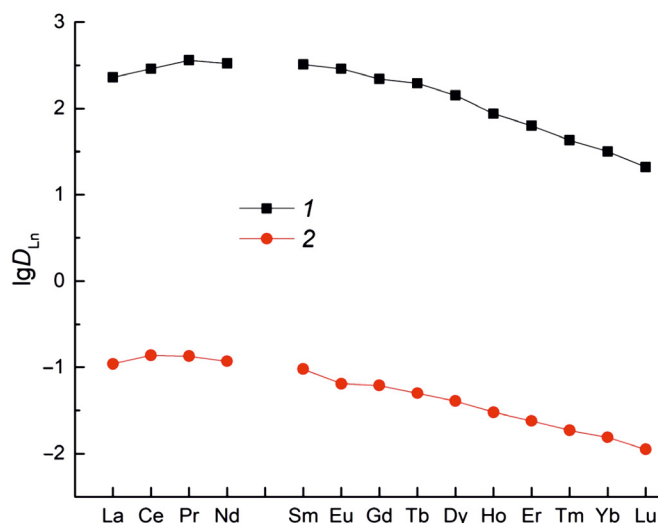


Рис. 2 Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.05 моль/л КМФО Ph_2Oct_2 в додекане, содержащем 10% октанола (2), и в додекане, содержащем 10% октанола, в присутствии 0.05 моль/л LiTf_2N (1).

КМФО (L), LiTf_2N и их смесями соответственно). При экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 величина SC возрастает в ряду Ln(III) от 1660 (для La) до 4470 (для Eu), а затем постепенно снижается с увеличением атомного номера Ln(III) и составляет 1860 при экстракции Lu(III).

Методом сдвига равновесия определены стехиометрические соотношения $\text{M}^{n+} : \text{L}$ в комплексах, экстрагируемых смесями Ph_2Oct_2 и LiTf_2N

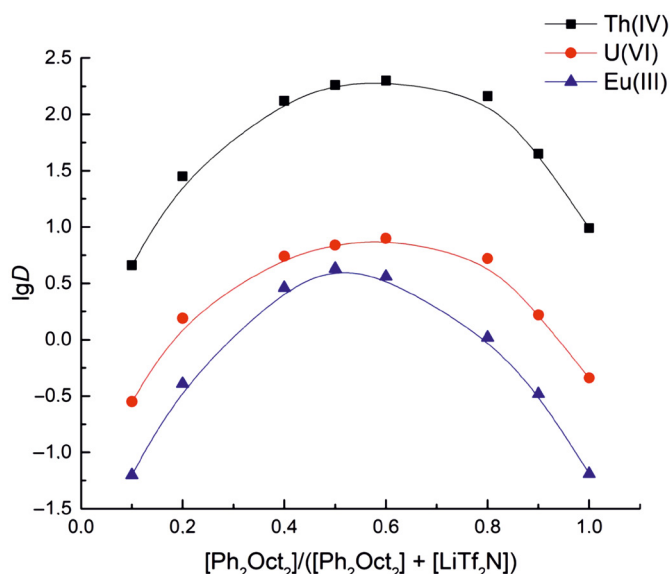


Рис. 1 Экстракция Th(IV), U(VI) и Eu(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 изомолярными смесями КМФО Ph_2Oct_2 и LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола. $[\text{Ph}_2\text{Oct}_2] + [\text{LiTf}_2\text{N}] = 0.02$ моль/л при экстракции Th(IV) и U(VI) и 0.05 моль/л при экстракции Eu(III).

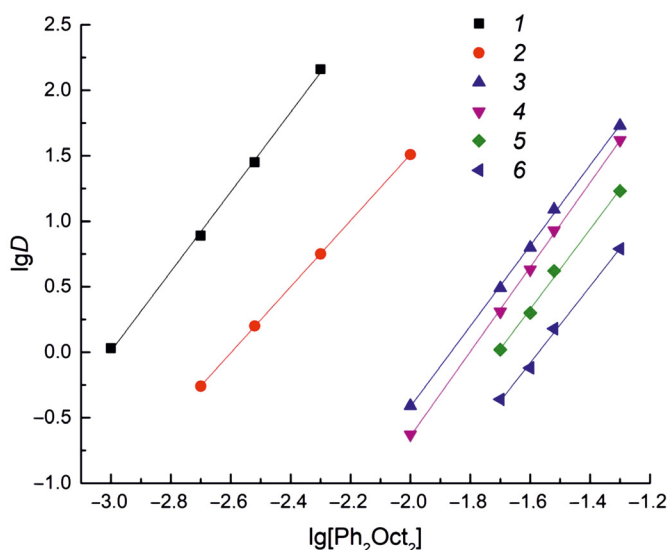


Рис. 3 Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), Pr(III) (3), Eu(III) (4), Ho(III) (5) и Lu(III) (6) от концентрации Ph_2Oct_2 в додекане, содержащем 10% октанола и 0.025 моль/л LiTf_2N , при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

в додекане, содержащем 10% октанола, из растворов 3 моль/л HNO_3 . При экстракции Ln(III) и Th(IV) наклон (производная функции) зависимостей $\lg D - \lg[\text{Ph}_2\text{Oct}_2]$ близок к 3 (рис. 3), что соответствует переходу этих ионов в органическую фазу в виде три-сольватов. Наклон зависимостей $\lg D_{\text{U}} - \lg[\text{Ph}_2\text{Oct}_2]$ составляет 2.52 ± 0.12 (рис. 3), что указывает на экстракцию ионов U(VI) из азотнокислых растворов в виде смеси ди- и трисольватов.

При постоянной концентрации КМФО в органической фазе наклон зависимости $\lg D - \lg[\text{LiTf}_2\text{N}]$ характеризует число анионов Tf_2N^- , входящих в состав экстрагируемого комплекса. Для Th(IV) и U(VI) этот наклон составляет 1.96 ± 0.12 и 1.64 ± 0.15 соответственно (рис. 4). Это указывает на то, что в состав экстрагируемого комплекса Th(IV) входят два аниона Tf_2N^- , а при экстракции U(VI) в органическую фазу переходят комплексы с двумя и одним анионом Tf_2N^- . При экстракции Ln(III) наклон зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - \lg[\text{LiTf}_2\text{N}]$ снижается в ряду Ln(III) от 2.64 ± 0.15 для La(III) – Eu(III) до 1.94 ± 0.12 при экстракции Lu(III) (рис. 4). Следовательно, ионы Ln(III) экстрагируются из раствора 3 моль/л HNO_3 смесями Ph_2Oct_2 и LiTf_2N в виде комплексов, включающих три и два аниона Tf_2N^- . Доля комплексов с тремя анионами Tf_2N^- снижается по мере увеличения атомного номера Ln(III), а ионы Tm(III)–Lu(III) экстрагируются в форме комплексов только с двумя анионами Tf_2N^- . Учитывая слабую координационную способность ионов Tf_2N^- [21], можно предположить, что они входят во внешнюю координационную сферу экстрагируемых комплексов.

Исследование влияния концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на эффективность

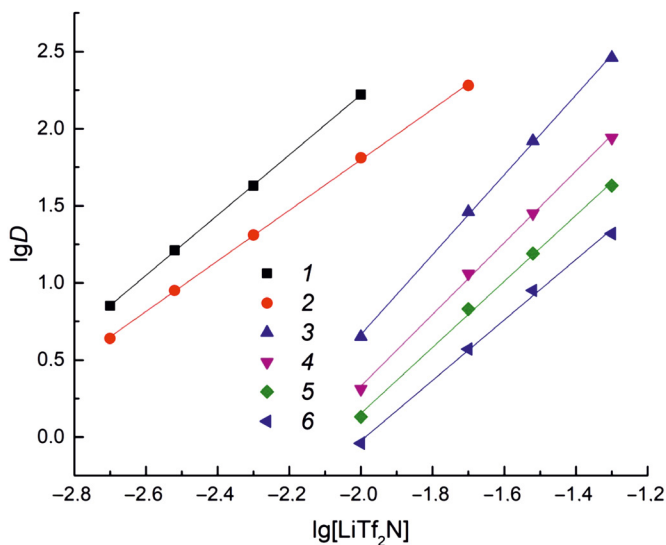


Рис. 4 Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), Eu(III) (3), Ho(III) (4), Tm(III) (5) и Lu(III) (6) от концентрации LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола и 0.01 (1), 0.02 (2) и 0.05 (3–6) моль/л Ph_2Oct_2 , при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

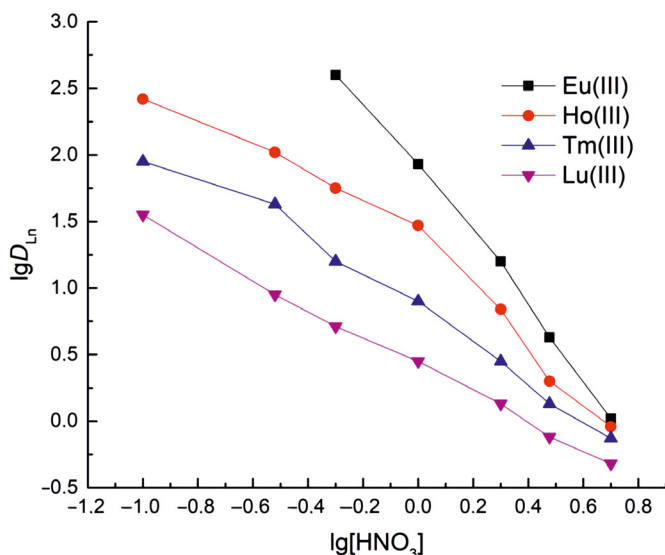
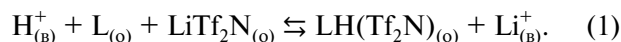


Рис. 5 Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами смеси 0.025 моль/л КМФО Ph_2Oct_2 и 0.025 моль/л LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола.

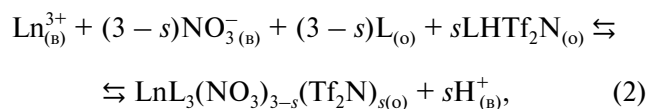
экстракции ионов металлов растворами смесей Ph_2Oct_2 и LiTf_2N показало, что значения D_{Ln} уменьшаются с ростом $[\text{HNO}_3]$ (рис. 5, табл. S2). Такой характер зависимости $D - [\text{HNO}_3]$ указывает на катионообменный механизм экстракции ионов металлов растворами смесей Ph_2Oct_2 и LiTf_2N , как и при экстракции этих ионов растворами КМФО в ИЖ $\text{C}_{11}\text{mimTf}_2\text{N}$ [14].

Ранее было показано, что КМФО взаимодействуют с HTf_2N , образуя комплексы $\text{КМФОН}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$, способные экстрагировать ионы металлов из азотнокислых растворов [22]. Такие комплексы образуются и при контакте смеси Ph_2Oct_2 и LiTf_2N с раствором HNO_3 в результате реакции



Соотношение между концентрациями L и $\text{LH}(\text{Tf}_2\text{N})$ в равновесной органической фазе зависит от исходных концентраций Ph_2Oct_2 и LiTf_2N , а также от концентрации HNO_3 в водной фазе. При этом увеличение $[\text{HNO}_3]$ до определенной величины способствует образованию комплекса $\text{LH}(\text{Tf}_2\text{N})$ [уравнение (1)], а затем может приводить к снижению его концентрации в органической фазе вследствие образования комплексов Ph_2Oct_2 с HNO_3 [23].

Учитывая нахождение Ph_2Oct_2 в органической фазе, содержащей LiTf_2N , в различных формах, процесс экстракции ионов Ln(III) из азотнокислых растворов может быть описан уравнением



где s — число ионов Tf_2N^- , входящих в состав экстрагируемого комплекса. Концентрационная константа экстракции выражается как

$$K_{\text{ex}} = D_{\text{Ln}}[\text{H}^+]^s/([\text{NO}_3^-]^{3-s}[\text{L}]^{3-s}[\text{LHTf}_2\text{N}]^s), \quad (3)$$

а зависимость D_{Ln} от концентраций компонентов системы — как

$$D_{\text{Ln}} = K_{\text{ex}}[\text{L}]^{3-s}[\text{LHTf}_2\text{N}]^s[\text{H}^+]^{-s}[\text{NO}_3^-]^{3-s}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что $D_{\text{Ln}} \sim [\text{HNO}_3]^{3-2s}$. Поскольку величина s уменьшается по мере увеличения атомного номера Ln(III) (рис. 4), $D_{\text{Eu}} \sim [\text{HNO}_3]^{-3}$, а $D_{\text{Lu}} \sim [\text{HNO}_3]^{-1}$ (рис. 5, табл. S2). В результате этого с ростом концентрации HNO_3 в водной фазе происходит снижение коэффициента разделения Eu и Lu ($\beta_{\text{Eu/Lu}} = D_{\text{Eu}}/D_{\text{Lu}}$) от 78 до 2.2 при увеличении $[\text{HNO}_3]$ от 0.5 до 5 моль/л (рис. 5, табл. S2).

Следует отметить, что растворы смеси Ph_2Oct_2 и LiTf_2N эффективно экстрагируют ионы Ln(III) из растворов других минеральных кислот. Большинство Ln(III) экстрагируются из раствора HCl более эффективно, чем из раствора HNO_3 такой же концентрации (рис. 6, табл. S3). Это связано с тем, что замещение в экстрагируемом комплексе анионов NO_3^- на более гидрофобные анионы Tf_2N^- менее энергетически выгодно, чем замещение ими анионов Cl^- . Кроме того, HCl значительно меньше по сравнению с HNO_3 соэкстрагируется растворами КМФО [24], что повышает концентрацию свободного экстрагента, участвующего в образовании комплекса LHTf_2N . Более высокие значения D_{Ln} при экстракции Ln(III) из растворов HNO_3 по сравнению с экстракцией из раствора HCl наблюдаются для Tm(III)—Lu(III) (рис. 6, табл. S3). Причиной этого может быть то, что в образовании экстрагируемых

комплексов этих Ln(III) участвуют два аниона Tf_2N^- и один анион NO_3^- , а сольватированные нитраты Ln(III) экстрагируются растворами КМФО с более высокими величинами D_{Ln} , чем сольватированные хлориды [24].

Представленные данные показали, что смеси КМФО Ph_2Oct_2 и LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола, эффективно экстрагируют ионы актинидов и лантанидов(III) из азотнокислых растворов. При экстракции Ln(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 значения D_{Ln} в системе с Ph_2Oct_2 — LiTf_2N более чем на три порядка выше, чем при экстракции раствором Ph_2Oct_2 . В отличие от использования ИЖ в качестве растворителя при экстракции ионов металлов смесями КМФО и LiTf_2N исключается переход катионов ИЖ в рафинат экстракционной системы.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2024 г. Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН и Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией данной статьи.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

К статье имеются дополнительные электронные материалы: табл. S1—S3 с экстракционными данными. Дополнительные материалы размещены в электронном виде по ссылке: <https://doi.org/10.31857/S0033831124050051>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasodov B.F., Kalmykov S.N. // *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25. N 5. P. 319. <https://doi.org/10.10016/j.mencom.2015.09.001>
2. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. <https://doi.org/10.1080/07366298608917877>
3. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
4. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943—961; *Alyapyshev M. Yu., Babain V.A., Ustyynyuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. <https://doi.org/10.1070/RCR4588>
5. Chmutova M.K., Litvina M.N., Nesterova N.P., Myasodov B.F., Kabachnik M.I. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1992. Vol. 10. P. 439.

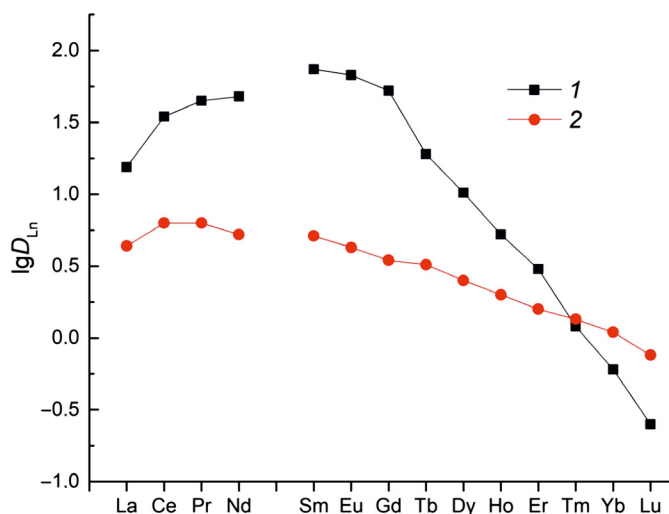


Рис. 6 Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 (2) и 3 моль/л HCl (1) растворами смеси 0.025 моль/л КМФО Ph_2Oct_2 и 0.025 моль/л LiTf_2N в додекане, содержащем 10% октанола.

6. Смирнов И.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 1. С. 40.
7. Rais J., Tachimori S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1994. Vol. 188. N 2. P. 157.
8. Smirnov V.I., Babain V.A., Shadrin A.Yu., Efremova T.I., Bondarenko N.A., Herbst R.S., Peterman D.R., Todd T.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. N 1. P. 1.
9. Makrlík E., Vanura P., Selucky P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. Vol. 283. P. 571.
10. Riano S., Foltova S.S., Binnemans K. // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 307. DOI: 10.1039/c9ra08996
11. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 325. P. 1. DOI: 10.1007/s10967-020-07199-1
12. Atanassova M. // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 343. ID 117530. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530>
13. Белова В.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 3; Belova V.V. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63. N 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S106636222101001X>
14. Sun T., Zhang Y., Wu Q., Chen J., Xia L., Xu C. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 408. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
15. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 4. С. 314; Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N. // Radiochemistry. 2013. Vol. 55. N 4. P. 382. <https://doi.org/10.1134/S1066362213040073>
16. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Kostikova G.V., Fedoseev A.M. // Radiochim. Acta. 2023. Vol. 111. P. 602.
17. Прибылова Г.А., Смирнов И.В., Новиков А.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 5. С. 435.
18. Pribilova G., Smirnov I., Novikov A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 295. P. 83.
19. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I., Georg S., Mazan V., Ouadi A., Ternova D., Henning C. // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 2653. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500283>
20. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В., Лежнев А.Н., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Цветков Е.Н. // ЖОХ. 1999. Т. 69. N 7. С. 1109; Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.N., Lezhnev A.N., Safronova Z.V., Yarkevich A.N., Tsvetkov E.N. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69. N 7. P. 1068.
21. Binnemans K. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2593. <https://doi.org/10.1021/cr050979c>
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Костикова Г.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 310.
23. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Н.П., Нестерова Н.П., Клименко В.Е., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 430.
24. Horwitz E.P., Diamond H., Martin K.A., Chiari-zia R. // Solvent Extr. Ion Exch. 1987. Vol. 5. P. 419.

Extraction of U(VI), Th(IV), and Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions with Mixtures of Diphenyl-N,N-diethylcarbamoylmethylphosphine Oxide and Lithium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide

A. N. Turanov^a and V. K. Karandashev^{b, *}

^a*Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Osipyana 2, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Osipyana 6, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia*

*e-mail: karan@iptm.ru

Received June 28, 2024; revised August 2, 2024; accepted August 5, 2024

The extraction of U(VI), Th(IV), and lanthanide(III) ions with mixtures of diphenyl-N,N-diethylcarbamoylmethylphosphine oxide (Ph₂Oct₂) and lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide (LiTf₂N) in dodecane containing 10% octanol was studied. A synergistic effect was discovered during the extraction of metal ions with such mixtures. When extracting Ln(III) from solutions of 3 mol/l HNO₃, the D_{Ln} values in the system with Ph₂Oct₂–LiTf₂N are more than three orders of magnitude higher than when extracting with a solution of Ph₂Oct₂. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the effect of HNO₃ concentration on the extraction of metal ions was studied. It has been established that actinide and lanthanide(III) ions are extracted with a mixture of Ph₂Oct₂ and LiTf₂N from nitric acid solutions via a cation-exchange mechanism.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), lanthanides(III), nitric acid, carbamoylmethylphosphine oxides, lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАГЕНТА В СОРБЕНТЕ НА ОСНОВЕ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВОГО ЭФИРА 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИТТЕРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ

© 2024 г. К. С. Бобровская^а, Р. А. Кузнецов^{а, *}, М. Н. Лисова^а, А. Н. Фомин^а

^аНаучно-исследовательский технологический институт им. С.П. Капицы Ульяновского государственного университета, 432000, Ульяновск, Университетская наб., д. 1, корп. 4

*e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru

Получена 11.03.2024, после доработки 23.07.2024, принята к публикации 23.07.2024

Изучено влияние содержания экстрагента на эффективность разделения иттербия и лютеция из азотно-кислых растворов для сорбента, изготовленного импрегнированием смолы Prefilter моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты. Показано, что коэффициенты распределения Yb и Lu и коэффициенты их удержания в колонке увеличиваются по мере увеличения содержания экстрагента. При концентрации азотной кислоты 1.5 моль/л эффективное разделение Yb и Lu обеспечивается сорбентом, содержащим не менее 40 мас% экстрагента. При разделении равных количеств Yb и Lu (по 0.5 мг) в колонке с 10 см³ сорбента при скорости элюирования 1 мл/мин и температуре 50°C выход лютеция в очищенную фракцию превышает 85%. При этом относительное содержание Yb во фракции Lu составляет менее 0.14% (1 атом Yb на 700 атомов Lu).

Ключевые слова: экстракционная хроматография, лютеций, иттербий, разделение, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, смола Prefilter.

DOI: 10.31857/S0033831124050066

ВВЕДЕНИЕ

Для экстракционно-хроматографического разделения РЗЭ часто используют сорбенты, содержащие кислые фосфорорганические экстрагенты, такие как ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]) или ди(2,4,4-триметил-1-пентил)фосфиновая кислота, известные под торговыми марками LN, LN2 и LN3 (производитель фирма EiChrom, США) [1] или ТК211, 212, 213, содержащие их смеси (производитель – фирма Triskem International, Франция) [2]. Высокая эффективность и коммерческая доступность обусловили популярность перечисленных сорбентов, особенно LN и LN2, превратив их в рутинный инструмент для выделения, разделения и очистки РЗЭ при наработке небольших экспериментальных партий радионуклидов, как правило, в исследовательских целях [1–4].

Базовые характеристики перечисленных выше сорбентов частично описаны в работах [5–7], где приведены их физические характеристики, показаны зависимости коэффициентов распределения лантанидов и факторов удержания РЗЭ от кислотности растворов, температуры и скорости пропускания растворов через колонку. Эти данные могут быть использованы для разработки соответствующих

методик экстракционно-хроматографического разделения элементов. В то же время, влияние массовой доли экстрагента на эффективность разделения элементов сорбентами LN и ТК не исследовалось.

Относительно недавно в работе [8] было показано, что эффективность разделения лантанидов на сорбенте, содержащем Д2ЭГФК, зависит от массовой доли экстрагента в сорбенте и при разделении малых количеств лантанидов предпочтительным может оказаться применение сорбента с массовой долей экстрагента 20 мас%, что меньше, чем у коммерчески доступного сорбента LN.

В работе [9] показано, что скорость извлечения лантанидов из раствора сорбентом на основе НЕН[ЕНР] зависит от степени заполнения экстрагентом пор носителя, в качестве которого использовались смолы XAD-2, XAD-4, XAD-16. Авторы объясняют этот эффект тем, что гидрофобные стенки пор препятствуют быстрому контакту гидрофильных ионов металлов с экстрагентом, удерживаемым в носителе. Впрочем, влияние этого параметра на эффективность разделения лантанидов данной смолы в цитируемой работе не изучалась. Информация о влиянии степени насыщения сорбента экстрагентом на эффективность разделения РЗЭ при использовании НЕН[ЕНР] в доступной нам литературе отсутствует.

Как правило, в экстракционной хроматографии применяют сорбенты импрегнированного типа, которые изготавливают путем нанесения органических экстрагентов на неорганические или органические макропористые носители [10–14]. Чаще применяются органические носители, поскольку они имеют высокую химическую стойкость, контролируемые размер и форму частиц, пористость и размер пор, что обеспечивает лучшие гидродинамические характеристики хроматографических колонок. Для изготовления сорбентов применяют гидрофобные сополимеры стирола и дивинилбензола или метилметакрилатные смолы, обладающие как гидрофобными, так и гидрофильными свойствами [15]. Примером такого носителя является смола AmberChrom CG-71, применяемая для изготовления смол серии LN и ТК. Для изготовления экстракционно-хроматографических смол предпочтительно использование носителей, обладающим балансом гидрофильных и липофильных свойств. Первое влияет на кинетику диффузии ионов к поверхности частиц сорбента, второе – на степень удержания органического экстрагента носителем. К сожалению, количественные критерии такого баланса в настоящее время не выработаны, поэтому поиск и оценка пригодности носителя проводятся эмпирически на основании достигаемых параметров разделения элементов.

В настоящей работе изучено влияние содержания экстрагента в сорбенте, представляющем собой полимерный носитель Prefilter, импрегнированный моно-2-этилгексилэфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]), на экстракционно-хроматографическое разделение иттербия и лютеция. Макропористая смола Prefilter (TrisKem, Франция) представляет собой полимер сложного акрилового эфира. Как и Amberchrom CG-71, смола Prefilter обладает высокой гидрофильностью, обеспечивающей хорошую смачиваемость, и одновременно высокой гидрофобностью, что проявляется в высокой емкости по различным органическим соединениям [16, 17]. Смолу Prefilter используют для удаления органических загрязнений из водных растворов, например, красящих реагентов, во избежание эффекта гашения в жидкостной сцинтилляции, или для удаления следов экстрагента, вымываемых из экстракционно-хроматографических сорбентов. Однако использование смолы Prefilter непосредственно в качестве носителя для изготовления экстракционно-хроматографических сорбентов в доступной нам литературе не описано, хотя ее высокая удерживающая способность по отношению к органическим соединениям позволяет предположить такую возможность.

Представленная в работах [2, 5] информация содержит указания на то, что эффективность экстракционного и экстракционно-хроматографического разделения Yb и Lu при использовании НЕН[ЕНР] существенно зависит от загрузки экстрагента и относительного количества разделяемых элементов. Однако проблемы разделения лантанидов при высокой

загрузке экстрагента при значительно различающемся содержании разделяемых элементов ранее подробно не изучалась. Поэтому в рамках данной работы мы исследовали закономерности экстракционного и экстракционно-хроматографического разделения малых и равных количеств Yb и Lu. Это необходимо для оценки возможности применения разрабатываемой процедуры в качестве одной из технологических операций процесса переработки облученных иттербиевых мишеней (после отделения макроколичеств иттербия другим приемлемым способом), не предусматривающей высокой загрузки экстрагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование

Все использованные в работе реактивы, кроме НЕН[ЕНР] имели квалификацию х.ч. и применялись без дополнительной очистки. НЕН[ЕНР] (LEAPChem, Китай) очищали методом образования “третьей” фазы, описанным в работе [18]. Качество очистки экстрагента контролировали потенциометрическим титрованием. Воду, применяемую для приготовления растворов, очищали с использованием системы очистки воды Arium mini (Sartorius, Германия). Концентрацию лантанидов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICP-OES Agilent 5800 с использованием аналитических линий спектра возбуждения 339.707 (Lu) и 369.419 нм (Yb). Минимально определяемая концентрация этих элементов составляла 5 мкг/л при относительной погрешности определения, не превышающей 2–3%.

Гравиметрические измерения проводили с помощью аналитических весов OHAUS EX225/AD (OHAUS, США), потенциометрические измерения – с помощью pH-метра Mettler Toledo FiveEasy Plus (Mettler Toledo, Швейцария).

Применяемая стеклянная мерная посуда (пипетки, бюретки, цилиндры мерные) имела 2-й класс точности. Для хроматографических разделений использовали термостатируемую хроматографическую колонку объемом 10 мл и диаметром 10 мм. Температуру в колонке обеспечивали с помощью термостата ЛОИП-FT-216-25. Скорость потока в колонке регулировали с помощью перистальтического насоса Watson-Marlow 120S.

Изготовление сорбента

Сорбент изготавливали путем импрегнирования экстрагентом носителя, в качестве которого применяли смолу Prefilter resin (Triskem International, Франция) с размером частиц 50–100 мкм. Используемая методика [6] включала суспендирование навески носителя в порции раствора НЕН[ЕНР] в метаноле, содержащей заданное количество экстрагента, последующее перемешивание суспензии при комнатной

температуре в течение 1 ч в колбе ротационного испарителя и отгонку метанола при 50°C в ротационном испарителе до получения сухого сыпучего порошка. В приготовленной серии сорбентов массовую долю экстрагента, ω , варьировали от 20 до 50%. Массовую долю экстрагента в сорбенте определяли путем растворения в этаноле НЕН[ЕНР], содержащегося в навеске сорбента, и последующего титрования полученного спиртового раствора щелочью. Во всех случаях отклонение измеренного содержания экстрагента от расчетного количества НЕН[ЕНР], присутствующего в сорбенте, не превышало 1%. Для обозначения сорбентов использовали маркировку LN2P- ω , где ω — массовая доля экстрагента в сорбенте.

Определение физических характеристик сорбентов

Насыпную плотность определяли путем измерения массы сорбента, помещенного в пикнометр объемом 10 см³. Собственную плотность сорбента с массовой долей экстрагента 20–40% определяли методом гидростатического взвешивания. Для сорбента с массовой долей экстрагента 50% ввиду его большей гидрофобности и меньшей плотности использовали метод, описанный в работе [7]. Сорбент диспергировали в азотной кислоте с концентрацией 2 моль/л, затем добавляли по каплям концентрированную азотную кислоту до образования устойчивой суспензии сорбента, не седиментируемой при центрифугировании. Концентрацию кислоты в полученной суспензии определяли титрованием. Плотность сорбента принимали равной плотности кислоты, определяемой по значению ее концентрации.

Определение коэффициентов распределения лантанидов в статических условиях

Сорбцию лютеция и иттербия проводили из азотнокислых растворов с концентрацией азотной кислоты 0.1–2 моль/л и концентрацией РЗЭ по 1 мг/л при соотношении объема водной фазы к массе сорбента $V/w = 100$ при температуре 25°C, которую поддерживали с помощью термостата. Время контакта фаз составляло 1 ч. Данная продолжительность контакта была выбрана на основании предварительных экспериментов, которые показали, что равновесие устанавливается в течение 15–20 мин. Сорбент отделяли от водной фазы центрифугированием и фильтрацией через тefлоновый фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Из полученных растворов отбирали аликвоты для определения равновесной концентрации иттербия и лютеция в растворе.

Массовые коэффициенты распределения D_w рассчитывали по формуле (1):

$$D_w = \frac{C_0 - C_s}{C_s} \cdot \frac{V}{w} \quad (1)$$

где C_0 и C_s — концентрация элемента в водной фазе до и после сорбции, мг/л; V — объем водной фазы, мл; w — масса сорбента, г. Значения D_w определяли по результатам трех измерений.

По аналогии с работами [6, 7] значения массовых коэффициентов распределения конвертировали в объемные коэффициенты распределения, D_V , после чего рассчитывали фактор удержания, k' , по формулам (2) и (3):

$$D_V = \frac{D_w \cdot d_{\text{экстр}}}{\omega}, \quad (2)$$

$$k' = D_V \frac{v_s}{v_m}, \quad (3)$$

где $d_{\text{экстр}}$ — плотность экстрагента, г/мл; ω — массовая доля экстрагента в сорбенте; v_s — объем неподвижной фазы; v_m — объем подвижной фазы

Хроматографические эксперименты

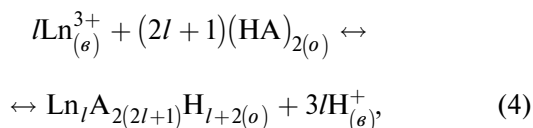
Хроматографические эксперименты проводили с применением термостатируемой колонки объемом 10 мл и диаметром 10 мм. Сорбент вносили в колонку суспензионным способом, описанным в работе [5]. Скорость пропускания растворов составляла 1 мл/мин. Разделение проводили при 25 и 50°C. Перед внесением смеси разделяемых элементов колонку кондиционировали азотной кислотой с концентрацией 0.1 моль/л, после чего проводили сорбцию иттербия и лютеция (по 0.5 мг каждого) из растворов азотной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л. Элюирование осуществляли раствором азотной кислоты с концентрацией 1.5 моль/л, фракционируя элюат по 1/5 колоночного объема (к.о.). Концентрацию иттербия и лютеция во фракциях определяли методом ICP-OES.

Для оценки разделительной способности колонки проводили сравнение хроматограмм с использованием таких критериев, как содержание лантанидов в выделенных фракциях и выход целевого радионуклида в “чистую” фракцию. Для проведения такого сравнения выходные кривые иттербия и лютеция разделяли на три зоны. Зона I (“зона иттербия”) соответствует участку хроматографической кривой, свободной от лютеция, зона II — зона смешения и зона III — зона, свободная от иттербия (“зона лютеция”). Количественно эффективность разделения характеризуется долей Y_b и Lu , попадающих в соответствующие порции (зоны) элюата. Верхняя граница зоны I и нижняя граница зоны III выбраны таким образом, чтобы отношение доли основного элемента к доле примесного элемента было не менее 10^3 . С учетом пределов обнаружения используемого метода анализа фракций элюата это означало содержание лютеция в “иттербиевых” фракциях (зона I) и иттербия в “лютециевых” фракциях (зона III) менее 0.1 мкг. Подобное относительное содержание иттербия в лютециевой фракции фактически соответствует уровню очистки целевого радионуклида, который должна обеспечить разрабатываемая технология.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально измеренные физические характеристики сорбентов с массовой долей экстрагента от 20 до 50% и параметры слоев сорбента при заполнении хроматографических колонок приведены в табл. 1.

Экстракция лантанидов НЕН[ЕНР] при умеренных кислотностях водной фазы [19] протекает по ионообменному механизму, который обобщенно описывается выражением (4)



где $l \geq 1$.

При концентрации азотной кислоты, не превышающей 4 моль/л, зависимость логарифмов коэффициентов распределения лантанидов от логарифма концентрации кислоты имеет линейный характер с тангенсом угла наклона, близким к -3 [19, 20]. Очевидно, что и для факторов удерживания должны наблюдаться аналогичные зависимости. Вместе с тем, в работе [7] отмечается, что при сорбции на смоле LN2 в ряду лантанидов тангенс угла наклона увеличивается от -2.7 до -3.5 по мере увеличения атомного номера лантанида. Результаты наших экспериментов, представленные на рис. 1, согласуются с результатами работы [7] — тангенс угла наклона зависимости фактора удерживания от кислотности близок к -3.4 .

Зависимости, представленные на рис. 2, показывают, что увеличение массовой доли экстрагента в сорбенте приводит к увеличению коэффициентов распределения, D_w , как иттербия, так и лютеция. Формально эти зависимости можно аппроксимировать линейной функцией с тангенсом угла наклона близким к 3. В то же время для коэффициентов удерживания k' , рассчитанных по уравнению (3), тангенс угла наклона зависимости $\lg k' = f(\lg \text{НЕН[ЕНР]})$ близок к 4 (рис. 2). Поскольку концентрация экстрагента в рассматриваемой системе не меняется, подобные зависимости не следуют из уравнения (4),

описывающего процесс экстракции. Однако их можно объяснить изменением физических характеристик сорбентов при изменении массовой доли экстрагента в них, которые носят нелинейный характер (табл. 1). Так, увеличение массовой доли экстрагента в сорбенте в два раза (с 20 до 40%) увеличивает насыпную плотность на 27%, а в 2.5 раза (до 50%) — на 60%. Объем неподвижной фазы в 1 мл сорбента, внесенного в колонку суспензионным методом, v_s , увеличивается в этом случае примерно в 2.7 и 4 раза соответственно. При этом уменьшается объем подвижной (водной) фазы в 1 мл слоя сорбента, v_m , на 17 и 30% соответственно. Разумеется, подобные изменения приводят к изменению отношения v_s/v_m , что и отражается на величине k' , рассчитываемой по уравнению (3). Полученные в статических экспериментах значения фактора удерживания могут быть использованы для оценки положения максимумов пика на выходных кривых, которое может быть рассчитано по соотношению (5)

$$k' = \frac{V_{\max} - v_m}{v_m}, \quad (5)$$

где $V_{\max}$ — объем элюата в максимуме выходной кривой, v_m — свободный объем колонки.

Корректность подобных оценок для изучаемой системы подтверждают результаты расчета значений факторов удерживания k' Yb и Lu по выходным кривым и по значениям D_w , v_s и v_m , полученным в статических условиях, которые удовлетворительно согласуются между собой (табл. 2). Отметим также, что сравнение измеренного нами фактора удерживания сорбента на основе смолы Prefilter с массовой долей экстрагента 40% со значениями k' сорбента LN2, приведенными в работе [7], показывают практически полную идентичность поведения Lu и Yb в изучаемых системах. Это наблюдение важно для сопоставления закономерностей, выявленных для сорбентов LN2P и коммерческих образцов сорбентов LN2.

Природа наблюдаемых изменений свойств сорбентов может быть связана с особенностями распределения экстрагента на поверхности и в порах частиц носителя [8]. Так, при малом содержании

Таблица 1. Физические характеристики сорбентов и параметры хроматографических колонок

Сорбент	LN2P-20	LN2P-30	LN2P-40	LN2P-50
Массовая доля экстрагента, мас%	20	30	40	50
Плотность экстрагента, d , г/мл	0.934	0.934	0.934	0.934
Насыпная плотность, г/мл	0.305	0.35	0.39	0.49
Плотность сорбента, г/мл	1.22	1.15	1.12	1.09
Объем неподвижной фазы (экстрагента) в 1 мл слоя сорбента, v_s	0.065	0.11	0.18	0.27
Объем подвижной (водной) фазы в 1 мл слоя сорбента, v_m	0.75	0.69	0.62	0.53
v_s/v_m	0.09	0.16	0.29	0.51

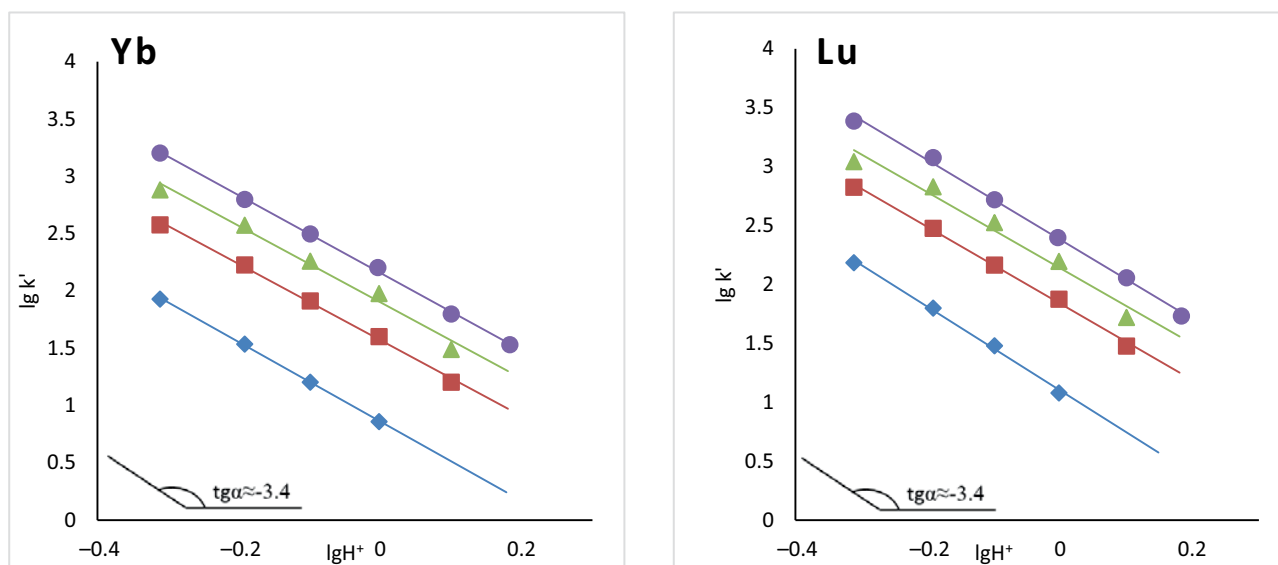


Рис. 1. Зависимость k' Yb и Lu от концентрации азотной кислоты при содержании экстрагента 20 (♦), 30 (■), 40 (▲) и 50 (●).

экстрагента, значительная его часть будет находиться в капиллярах (порах) носителя, а при увеличенном содержании — в виде жидкости, сорбированной на поверхности частиц носителя. И то, и другое состояние экстрагента отличаются от состояния свободной жидкости величиной химического потенциала, что, несомненно, приводит к изменению коэффициентов распределения элементов при экстракции, а упомянутое выше изменение толщины слоя экстрагента на поверхности частиц носителя изменяет факторы удержания k' . Иными словами, коэффициенты активности свободного и нанесенного на носитель экстрагента могут различаться. Поэтому сравнение коэффициентов удержания, рассчитанных на основании коэффициентов распределения, измеренных методом статической экстракции, и рассчитанных по выходным кривым, может оказаться некорректным. Примером такого различия могут быть значения коэффициентов удержания или распределения при экстракции лантанидов неразбавленной НЕН[ЕНР], раствором НЕН[ЕНР] в додекане и сорбции на сорбенте LN2, которые для Yb и Lu отличаются почти в 10 раз [7].

В то же время изменение коэффициентов активности экстрагента для двух соседних лантанидов должно быть практически одинаковым, следовательно, фактор разделения не должен зависеть от присутствия носителя и содержания экстрагента в неподвижной фазе. Это было подтверждено результатами экспериментов, которые показали, что во всем диапазоне исследуемых кислотностей и независимо от массовой доли экстрагента в сорбенте фактор разделения $\beta = k'(\text{Lu})/k'(\text{Yb})$, рассчитанный по значениям D_w , находится в диапазоне 1.7–1.8. В пределах погрешности эксперимента он соответствует факторам разделения, полученных в условиях статической экстракции [4, 6].

Сравнение разделительных способностей сорбентов, отличающихся массовой долей экстрагента, было проведено путем измерения кривых элюирования равных количеств (по 0.5 мг) Yb и Lu азотной кислотой, представленных на рис. 3. Условия нашего эксперимента выбирали по аналогии с условиями, описанными в работе [5], для сорбента LN2, выступающего референтным материалом в рамках рассматриваемой нами задачи разделения

Таблица 2. Сопоставление значений фактора удержания k' , рассчитанных по значениям D_w и по выходным кривым при $[\text{HNO}_3] = 1.5$ моль/л, для сорбентов с различным массовым содержанием экстрагента

$\omega\text{НЕН[ЕНР]}, \%$	k' , рассчитано по D_w		k' , рассчитано по выходным кривым	
	Yb	Lu	Yb	Lu
30	4.5	7.5	4.5	7.4
40	13	24	12	21
50	30	51	29.5	52
40 (сорбент LN2 [7])	11 ± 1	20 ± 2	11 ± 0.6	20 ± 1

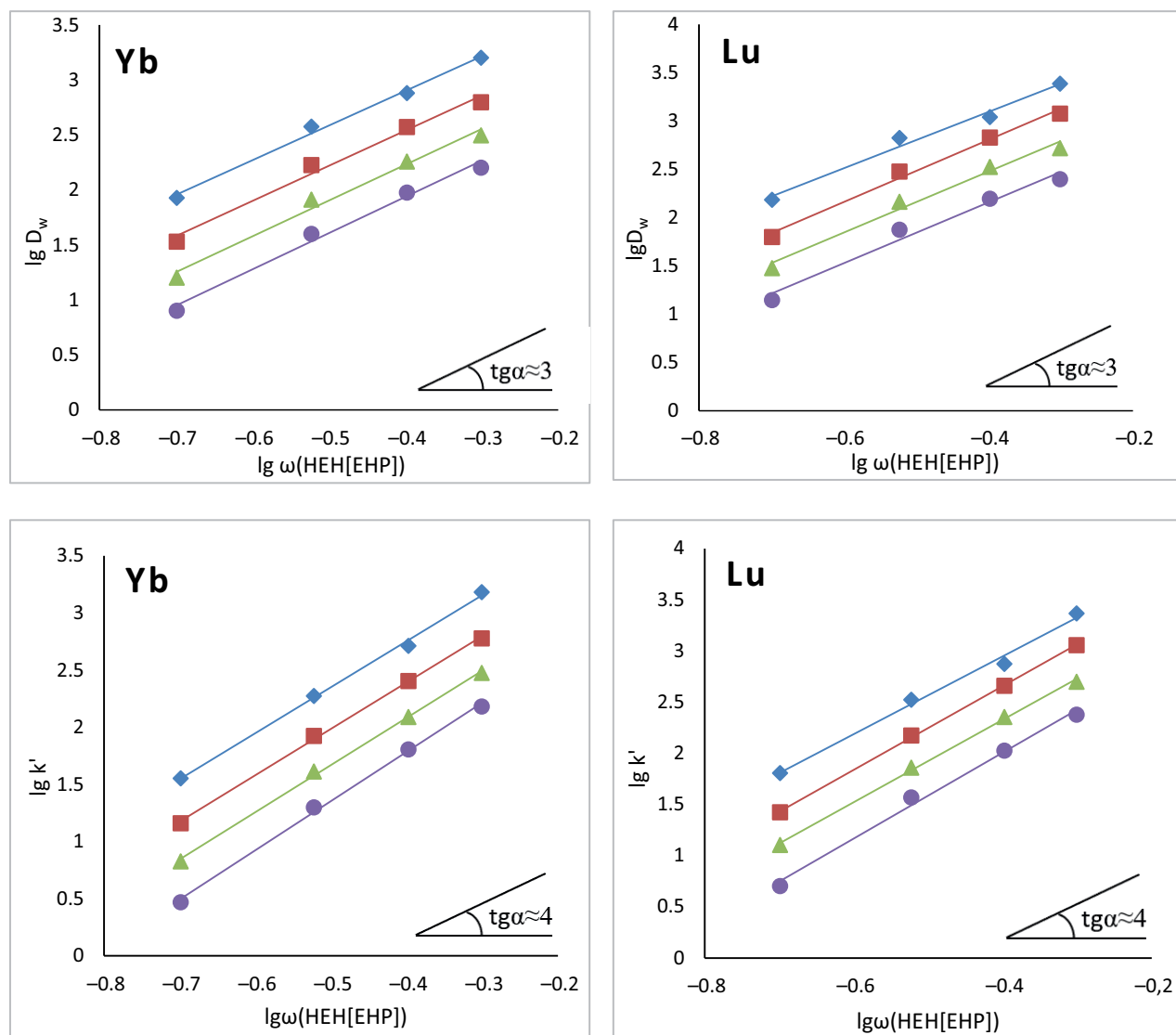


Рис. 2. Зависимость D_w и k' Yb и Lu от содержания экстрагента в смоле при концентрациях азотной кислоты 0.5 (◆), 0.65 (■), 0.8 (▲) и 1 моль/л (●).

иттербия и лютеция. Концентрация азотной кислоты, как и в работе [5] составляла 1.5 моль/л. При этой кислотности коэффициенты распределения Yb и Lu находятся в диапазоне, обеспечивающем их эффективное экстракционно-хроматографическое разделение — в диапазоне 10–20. Разделение проводили при скорости пропускания растворов 1 мл/мин при температурах 25 и 50°C.

Как было показано в работе [5], разделение при повышенной температуре существенно увеличивает эффективность разделения иттербия и лютеция. Можно предположить, что температура 50°C была выбрана на основании рекомендаций производителя носителя Amberchrom CG-71 (DuPont, США) [21], в соответствии с которыми максимальная температура использования смолы составляет 60°C. Для смолы Prefilter, производимой фирмой

Eichrom Technologies LLC, подобная информация не приводится. Поскольку Amberchrom CG-71 и Prefilter относятся производителями к одному классу полимеров, а их физические характеристики — плотность, размер и распределение по размерам частиц, размер и распределение пор, поверхность, емкость по инсулину и др. — близки [15, 16], можно предположить, что температура использования сорбента в нашем случае также может составлять 50°C.

По результатам предварительных экспериментов установлено, что при $\omega = 20\%$ наблюдается ранний выход из колонки как иттербия (после пропускания 1.3 колоночных объемов элюента), так и лютеция, выход которого наблюдался в 1.5 колоночных объемах элюата, что объясняется малыми значениями k' в статических условиях при

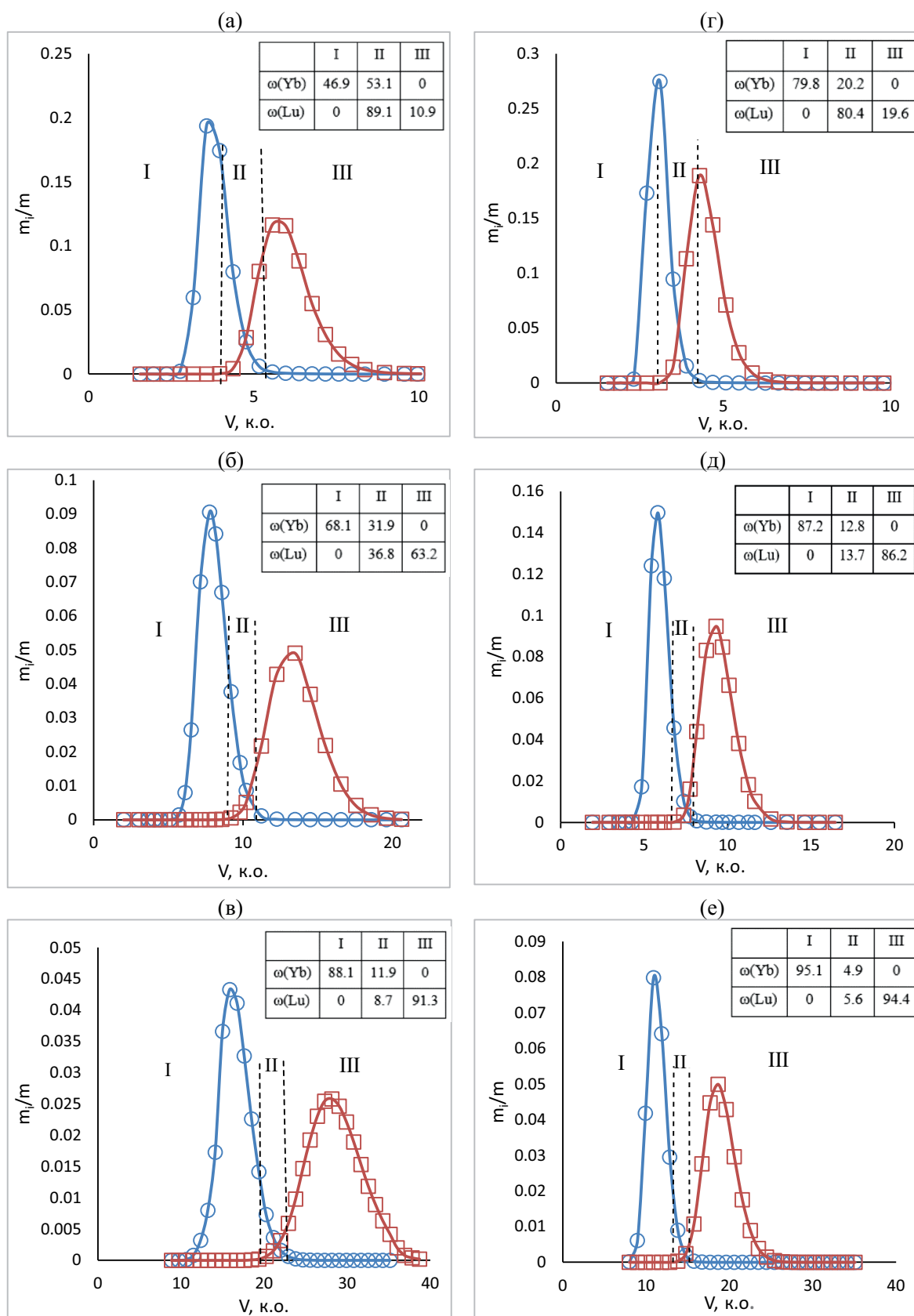


Рис. 3. Выходные кривые Yb (○) и Lu (□) на сорбенте LN2P при температуре 25°C и содержании экстрагента 30 (а), 40 (б) и 50% (в) и при температуре 50°C и содержании экстрагента 30 (г), 40 (д), 50% (е). Пунктирной линией выделены границы зон.

выбранной кислотности растворов (рис. 1). В результате более 97% иттербия, и лютеция элюируются из колонки совместно, и их заметного разделения на колонке выбранного размера не наблюдалось. По аналогии с отмеченным выше уменьшением коэффициентов распределения в статических условиях (рис. 1) можно предположить, что низкая эффективность хроматографического разделения Yb и Lu на сорбенте с малым содержанием НЕН[ЕНР] обусловлена преимущественным распределением экстрагента в порах носителя [8], которая и приводит к снижению эффективности как извлечения, так и разделения лантанидов. На основании этих наблюдений мы исключили из дальнейшего рассмотрения сорбент со степенью насыщения $\omega = 20\%$.

Результаты показывают, что эффективность хроматографического разделения иттербия и лютеция существенно зависит от содержания экстрагента в сорбенте ω . Независимо от массовой доли экстрагента в сорбенте увеличение температуры позволяет существенно сократить объем элюента, необходимый как для разделения иттербия и лютеция, так и для полного вымывания этих лантанидов из колонки.

Сорбент, содержащий 30% экстрагента, позволяет отделить от лютеция около 80% иттербия при $t = 50^\circ\text{C}$, однако доля лютеция в чистой лютециевой фракции (выход очищенного элемента) составляет всего около 20% при 50°C и около 10% при 25°C , при этом доля иттербия в смешанной II фракции остается большой. Иными словами, разделение Yb и Lu на этом сорбенте не эффективно.

Сорбент, содержащий 40% экстрагента, позволяет при 50°C получить чистую по иттербию фракцию III, содержащую 86% лютеция. При этом в смешанной фракции (фракция II) содержится около 13% как иттербия, так и лютеция. Разделение при 25°C существенно менее эффективно — выход лютеция составляет лишь около 63%.

Лучшую разделительную способность демонстрирует сорбент с долей экстрагента 50%, использование которого позволяет получить в чистой фракции (зона III) более 90% лютеция. К сожалению, существенное увеличение коэффициентов распределения (следовательно — факторов удержания) как лютеция, так и иттербия по мере увеличения доли экстрагента в сорбенте приводит к значительному увеличению объема элюента, необходимого для обеспечения количественного выхода целевого радионуклида. Так, при 50°C для колонки с сорбентом, содержащим 40% экстрагента, практически полное вымывание Lu осуществляется в 120–125 мл элюата (12 к.о.). Увеличение содержания экстрагента до 50% увеличивает необходимый объем элюента до 250 мл (25 к.о.). Иными словами, для очистки понадобится в 2 раза больше времени, что является немаловажным фактором

при разработке схем разделения радионуклидов с короткими периодами полураспада. Следует учитывать, что по сравнению с сорбентом с $\omega = 40\%$ для сорбента с $\omega = 50\%$ количество лютеция в “чистой” зоне увеличивается лишь на 4–5%. Столь незначительное увеличение выхода целевого радионуклида вряд ли можно рассматривать как адекватную компенсацию существенного увеличения продолжительности процесса (более 3 ч).

В работах [8, 9] отмечалось, что при использовании Д2ЭГФК уменьшение доли экстрагента в сорбенте может существенно повысить качество экстракционно-хроматографического разделения, а именно уменьшить образование хвостов на выходных кривых и, как следствие, получить более высокое разрешение при разделении элементов. Анализ полученных нами кривых элюирования показал, что увеличение содержания экстрагента в сорбенте увеличивает ширину выходной кривой лютеция и зоны смешения (рис. 4). Однако при этом кривые элюирования не имеют значительной асимметрии, что отличает сорбент на основе НЕН[ЕНР] от сорбента на основе Д2ЭГФК, описанного в работах [8, 9]. Вероятно, одной из причин этого различия является лучшая кинетика экстракции в НЕН[ЕНР] [19], связанная с процессами диффузии экстрагируемых комплексов как на границе раздела фаз, так и в объеме органической фазы, которая при низком насыщении сорбента экстрагентом размещается преимущественно в порах носителя. Это замедляет процессы массообмена между водной фазой и порами сорбента и приводит к появлению хвостов на кривых элюирования. Данные рассуждения демонстрируют необходимость понимания структуры пор носителя, используемого для подготовки сорбента, и ее влияния на процесс распределения, хотя на сегодняшний день модель, позволяющая однозначно учитывать эффект пор, не разработана.

Эффективность описанного нами сорбента — смолы Prefilter, импрегнированной НЕН[ЕНР], оценивали при разделении иттербия и лютеция массой по 0.5 мг каждого на колонке объемом 10 см^3 при различной степени насыщения сорбента экстрагентом. Очевидно, что такая колонка имеет ограниченную емкость по лантанидам и не может быть использована для выделения ^{177}Lu из массивной иттербиевой мишени массой десятки и сотни мг. Однако описанная нами система может быть рекомендована для финальной очистки ^{177}Lu после отделения макроколичеств иттербия иным подходящим способом, например, дистилляцией [22]. Полученные в этой работе результаты представляют интерес для разработки технологии выделения и очистки примерно 50 Ки радионуклида, что соответствует 0.5 мг ^{177}Lu квалификации п.с.а. (с удельной активностью около 100 Ки/мг). При этом содержание иттербия в лютециевой фракции не превышает 0.14% от его исходного количества,

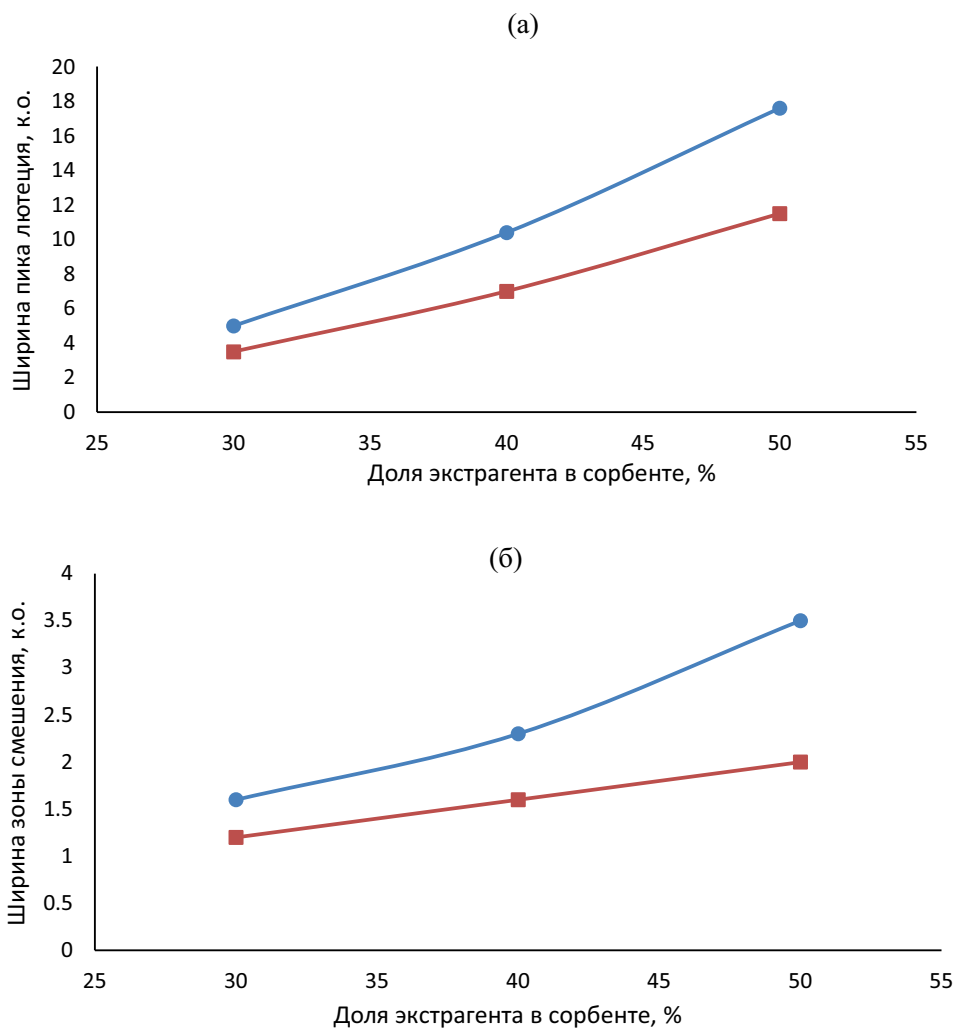


Рис. 4. Ширина пика выходной кривой Lu (а) и ширина зоны смешения выходных кривых Yb и Lu (б) в зависимости от доли экстрагента в сорбенте при 25 (●) и 50°C (■).

следовательно, на 700 атомов лютеция приходится 1 атом иттербия. Очевидно, что такое количество примеси не будет конкурировать с целевым радионуклидом за молекулы линкера и влиять на качество РФЛП, уменьшая его ключевую характеристику – удельную (молярную) активность.

Безусловно, в случае использования для подготовки РФЛП описываемый способ разделения должен быть дополнен операцией очистки препарата ^{177}Lu от нитрат-иона и его конверсии в хлоридную форму, для чего могут быть применены хроматографические методы, описанные, например, в работе [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показали, что параметры распределения иттербия и лютеция как в статических, так и в динамических условиях зависят от массовой доли НЕН[ЕНР] в сорбенте. Для решения задачи препаративного разделения иттербия

и лютеция целесообразно применение сорбента с массовой долей экстрагента 40%, которая, по всей видимости, близка к оптимальной, поскольку обеспечивает достаточно высокий (>85%) выход лютеция в очищенную фракцию. Эффективность разделения существенно зависит от скорости пропускания и температуры элюирующего раствора. В частности, наилучшее разделение Yb и Lu достигается при скорости элюирования 1 мл/мин и температуре 50°C. Увеличение содержания экстрагента в сорбенте до 50% увеличивает эффективность разделения Yb и Lu, однако при этом существенно возрастают продолжительность разделения и объемы элюента, необходимого для полной десорбции целевого радионуклида из колонки.

Сравнение полученных нами результатов с характеристиками сорбента LN2, описанными в работах [4–7], позволяют сделать вывод об близости свойств сорбента на основе смолы Prefilter и сорбента LN2 на основе Amberchrom CG-71. Закономерности,

полученные для сорбента на основе Prefilter, могут быть распространены на сорбент LN2, и наоборот. Закономерности разделения Yb и Lu при варьировании кислотности растворов, скорости элюирования, размеров частиц носителя и количества (концентрации) разделяемых лантанидов являются предметом наших дальнейших исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайт компании Eichrom.
<https://www.eichrom.com/products/ln-resins/> Дата обращения 05.06.2024.
2. Сайт компании Triskem.
https://www.triskem-international.com/scripts/files/6215151d0db8b5.49670533/PS_TK211-Resin_EN_220222.pdf Дата обращения 05.06.2024.
3. Van de Voorde M., Van Hecke K., Cardinaels T., Binnemans K. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 382. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.11.007>
4. Bertelsen E.R., Jackson J.A., Shafer J.C. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2020. Vol. 38. N 3. P. 251.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1720958>
5. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. // *Appl. Radiat. Isot.* 2005. Vol. 63. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.02.005>
6. McAlister D.R., Horwitz E.P. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2007. Vol. 25. N 6. P. 757.
<https://doi.org/10.1080/07366290701634594>
7. Horwitz E.P., McAlister D.R., Dietz M.L. // *Sep. Sci. Technol.* 2006. Vol. 41. № 10. P. 2163.
<https://doi.org/10.1080/01496390600742849>
8. Smith C.D., Dietz M.L. // *Talanta.* 2021. Vol. 222. ID 121541.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121541>
9. Matsunaga H., Ismail A.A., Wakui Y., Yokoyama T. // *React. Funct. Polym.* 2001. Vol. 49. P. 189.
[https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00077-3](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00077-3)
10. Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat M. // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70. N 8. P. 484.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>
11. Bao Shenxu, Tang Yongping, Zhang Yimin, Liang Liang // *Chem. Eng. Technol.* 2016. 39. N 8. P. 1377.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201500324>
12. Nishihama S., Harano T., Yoshizuka K. // *Sep. Sci. Technol.* 2017. Vol. 53. N 7. P. 1027.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1310895>
13. Monroy-Guzman F., Barreiro F.J., Salinas E.J. and Treviño A.L.V. // *World J. Nucl. Sci. Technol.* 2015. Vol. 5. P. 111.
<http://dx.doi.org/10.4236/wjnst.2015.52011>
14. Monroy-Guzman F., de la Cruz Barba C.d.C., Jaime Salinas E., Garibay-Feblés V., Nava Entzana T.N. // *Metals.* 2020. Vol. 10. P. 1390.
<https://doi.org/10.3390/met10101390>
15. Сайт фирмы DuPont.
<https://www.dupont.com/products/amberchromcg71m.html> Дата обращения 05.06.2024.
16. Prefilter Resin SDS.
<https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/03/Prefilter-Bulk-and-Cartridge.pdf> Дата обращения 05.06.2024.
17. Сайт компании TrisKem International.
https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f4634457e5157.33298423/PS_Prefilter-Resin_EN_160927.pdf Дата обращения 28.02.2024.
18. Zhengshui H., Ying P., Wanwa M., Xun F. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1995. Vol. 13. P. 965.
<https://doi.org/10.1080/07366299508918312>
19. Qi D. // *Hydrometallurgy of Rare Earths.* Elsevier, 2018. P. 187–389.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813920-2.00002-7>
20. Амбул Е.В., Голецкий Н.Д., Медведева А.И., Наумов А.А., Пузиков Е.А., Афонин М.А., Шишкин Д.Н. // *Радиохимия.* 2022. Т. 64. № 3. С. 233.
<https://doi.org/10.31857/S0033831122030054>
21. AmberChrom™ CG71M Chromatography Resin Product Data Sheet.
<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/IER-AmberChrom-CG71M-PDS-45-D01188-en.pdf>
22. Алексеев И.Е., Кротов С.А. // *Радиохимия.* 2023. Т. 65. № 2. С. 172.
<https://doi.org/10.31857/S0033831123020065>

**The Support Loading Effect
on Extraction-Chromatography Separation
of Ytterbium and Lutetium
Using 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl
Ester Based Sorbent**

K. S. Bobrovskaya^a, R. A. Kuznetsov^{a, *}, M. N. Lisova^a, and A. N. Fomin^a

^a *Kapitsa Research Institute of Technology, Ulyanovsk State University,
Universitetskaya nab. 1, korp. 4, Ulyanovsk, 432000 Russia*

^{*} *e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru*

Received March 11, 2024; revised July 23, 2024; accepted July 23, 2024

The effect of the extractant content on the efficiency of ytterbium and lutetium separation from nitric acid solutions was studied for a sorbent made by impregnating Prefilter resin with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. It is shown that the distribution coefficients of Yb and Lu and their retention coefficients in the column increase as the extractant content increases. At the nitric acid concentration of 1.5 M, the effective separation of Yb and Lu is provided by the sorbent containing at least 40 wt % extractant. When separating equal amounts of Yb and Lu (0.5 mg each) in a column with 10 cm³ of sorbent at an elution rate of 1 mL/min and a temperature of 50°C, the yield of lutetium in the purified fraction exceeds 85%, providing Yb relative content in the Lu fraction less than 0.14% (1 atom of Yb per 700 atoms of Lu).

Keywords: extraction chromatography, lutetium, ytterbium, separation, 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, Prefilter resin

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ NdF_3 , LaF_3 И ThF_4 В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ В СИСТЕМЕ LiF-NaF-KF -АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

© 2024 г. Ю. С. Федоров*, В. В. Самонин, А. С. Зотов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

*e-mail: fys54@mail.ru

Получена 15.07.2024, после доработки 27.08.2024, принята к публикации 29.08.2024

Впервые исследована сорбция фторидов неодима, лантана и тория из расплава в динамических условиях с использованием активного угля АГ-3 при температуре 650°C . В качестве расплава использовалась известная эвтектическая смесь фторидов щелочных металлов LiF-NaF-KF . Для проведения опытов была разработана и изготовлена специальная установка для исследования процесса сорбции в динамических условиях применительно к расплавам. В процессе сорбции фторидов неодима и лантана выделены три основных участка: зона формирования фронта сорбции, зоны сорбции и проскока. Показано, что в рассмотренных условиях возможна очистка фторида тория от фторида лантана. Величина сорбционной емкости по фториду лантана в максимуме достигала более 5 мг/г и зависела от скорости потока расплава через зону активного угля. Фторид тория в исследуемых условиях не сорбировался активным углем.

Ключевые слова: фториды, расплавы, щелочные металлы, лантан, неодим, торий, сорбция, активированный уголь, динамика.

DOI: 10.31857/S0033831124050078

ВВЕДЕНИЕ

Ториевый топливный цикл, основанный на наработке и последующем использовании ^{233}U , имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным урановым топливным циклом. Основное преимущество состоит в том, что при использовании ^{233}U в качестве ядерного горючего практически не образуются долгоживущие трансплутониевые актиниды, которые являются одним из основных компонентов высокоактивных отходов (ВАО), требующих геологического захоронения. При облучении ^{232}Th параллельно происходит образование ^{232}U , обладающего вместе со своими дочерними радионуклидами высоким уровнем радиоактивности, препятствующим практическому использованию в атомной энергетике из-за необходимости применения защитных камер для обращения на всех стадиях изготовления ядерного топлива.

Новые концепции по наработке ^{233}U связаны с использованием гибридного термоядерного реактора синтез–деление [1, 2]. Суть данного подхода в том, что ториевый бланкет временно облучается высокопоточными нейтронами с энергией 17 МэВ, после чего требуется извлечение ^{233}Pa и последующее накопление ^{233}U . За счет короткого времени облучения доля побочных реакций, приводящих к образованию ^{232}U , резко снижается, что в принципе позволяет получать ^{233}U с минимальным содержанием ^{232}U . При таком подходе требуется быстро извлекать ^{233}Pa [3]. Полученный ^{233}U после выдержки ^{233}Pa важен как для атомной энергетики,

так и для использования в медицине для получения ^{225}Ac , применяемого для лечения онкологических заболеваний.

В качестве носителя соли тория могут быть использованы эвтектики на основе фторидов солей, например (мол%) 46.5 LiF –11.5 NaF –42.0 KF (FLiNaK), хорошо растворяющей ThF_4 (до 10 мол%) [4]. В качестве способа непрерывного извлечения фторидов изотопов протактиния из облученного тория может использоваться сорбция на активных углях, например, АГ-3 [5], который оказался устойчив в диапазоне температур 550 – 700°C . Также этот уголь может использоваться для извлечения из облученного тория некоторых продуктов деления, в частности, фторида неодима [6, 7], причем фторид тория при этом не извлекается. Опыты по сорбции указанных элементов проводили индивидуально в статических условиях, которые показывают потенциальную возможность отделения РЗЭ как нейтронных ядов от ^{232}Th – исходного элемента для выделения ^{233}Pa – и последующего получения ^{233}U . Реальные параметры отделения мешающих элементов от тория можно получить в непрерывном динамическом режиме сорбции для смеси элементов. Кроме этого, с учетом ранее опубликованных данных [6, 7] для сорбции UF_4 в аналогичных условиях и сопоставимой сорбционной емкости с ThF_4 данные по динамике сорбции активным углем из расплава фторидов щелочных металлов могут быть полезны и для жидкословых реакторов в плане непрерывной переработки облученной эвтектики от нейтронных ядов.

В настоящей работе изучена сорбция фторидов лантана и неодима в динамических условиях, в том числе в присутствии фторида тория.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований процессов в расплавах фторидов солей требуется использовать особо чистые компоненты, поскольку небольшие примеси могут значительно исказить результаты экспериментов. Так, для расплавов фторидов щелочных металлов важно отсутствие воды, так как в противном случае из фторидов РЗЭ и актинидов, хорошо растворимых в эвтектике LiF-NaF-KF , образуются малорастворимые соответствующие оксифториды и HF .

Фториды лития, калия и натрия (ч.д.а.) использовали в мольном соотношении LiF (46.5)– NaF (11.5)– KF (42.0) и перед опытами сушили в течение 3 ч под вакуумом при температуре 400°C . Качество полученной соли проверяли по точке плавления на дериватографе; она составила 456°C , что практически соответствует литературным данным [4]. К высушенной соли добавляли фториды неодима или лантана, а также фторид тория и повторно сушили под вакуумом. Опыты проводили в среде аргона при температуре 650°C . Методика получения фторидов лантана, неодима и тория подробно описана в работах [5–7].

Используемый в работе уголь АГ-3 имел следующие параметры: объем микропор $V_{\text{ми}} = 0.35 \text{ см}^3/\text{г}$, объем мезопор $V_{\text{ме}} = 0.15 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $S = 750 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность мезопор $S_{\text{ме}} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$. Уголь АГ-3 перед опытом сушили при температуре 200°C в течение 2 ч.

Пробы исходного расплава, а также нескольких проб с АГ-3 обрабатывали серной кислотой для удаления HF и после упаривания разбавляли водой и анализировали с использованием арсенало III в среде соляной кислоты на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ с использованием методики [8] с сульфосалициловой кислотой для маскировки железа, содержащегося в угле. Анализ лантана и неодима проводили при длине волны 650 нм в $0.01 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ HCl}$. Анализ лантана и тория проводили при длине волны 650 нм в два приема: сначала определяли суммарное содержание в $0.01 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ HCl}$, затем в $5.5 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ HCl}$ определяли содержание тория. После этого из показания суммарной оптической плотности лантана и тория вычитали долю оптической плотности тория, пересчитанную для $0.01 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ HCl}$.

Схема установки для исследования сорбции фторидов неодима и тория активированным углем АГ-3 в динамических условиях из расплава эвтектики LiF-NaF-KF при температуре 650°C представлена на рис. 1. Эксперименты проводили следующим образом:

- в емкость 11 (рис. 1) засыпали активный уголь, предварительно высушенный в течение 2 ч при

температуре до 200°C , закрывали фильерой 5 и поджимали штоком 7;

- затем в емкость 10 насыпали предварительно подготовленный твердый LiF-NaF-KF с фторидом неодима или лантана и сушили под вакуумом в течение 3 ч при температуре 400°C (ниже точки плавления);

- после сушки температуру поднимали до 650°C и эвтектику выдерживали под вакуумом в течение 1 ч;

- перед началом эксперимента в установку подавали аргон, поднимался шток 7, и расплавленная эвтектика поступала в емкость с активным углем 11;

- через 5 мин расплав по каплям вытекал из нижней фильеры 4 и попадал на медную пластину, расположенную на нижней крышке реактора 2;

- капли быстро остывали, легко снимались с пластинки, их взвешивали и направляли на анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показана выходная кривая сорбции фторида неодима из расплава после его пропускания через активный уголь. На выходной кривой рис. 2 можно выделить три участка. На первом участке содержание фторида неодима в расплаве снижается с 2.1 (начальная концентрация) до $1.05 \text{ мг}/\text{г}$ к 12 мин от начала его протекания через сорбент. Первый участок характеризуется линейной зависимостью

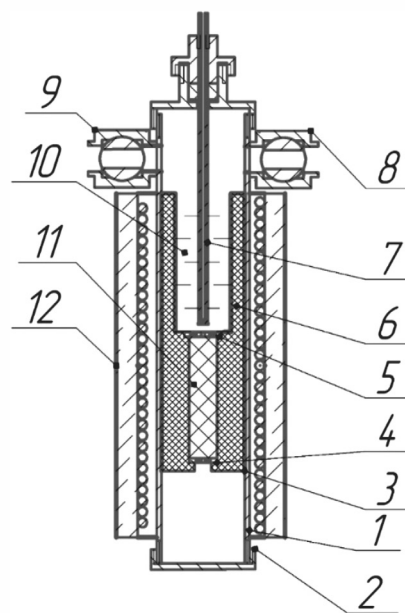


Рис. 1. — Схема установки по динамике сорбции в расплаве фторидов солей. 1 — стальной внешний корпус, 2 — нижняя крышка реактора, 3 — графитовая колба, 4 — нижняя фильера, 5 — верхняя фильера, 6 — емкость расплава, 7 — оболочка термопары, 8 — кран подачи инертного газа, 9 — кран откачки воздуха, 10 — расплав, 11 — сорбент, 12 — нагреватель.

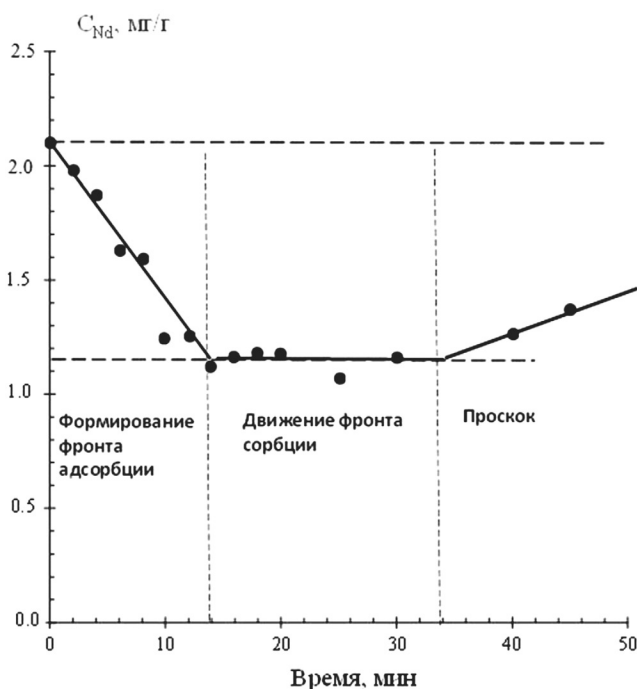


Рис. 2. Выходная кривая фторида неодима из расплава после его пропускания через активный уголь. Высота слоя угля 10 см. Пунктирная кривая — исходная концентрация фторида неодима (2.1 мг/г) в эвтектике LiF–NaF–KF. Здесь и далее на рисунке мин без точки

и, по-видимому, связан с формированием фронта сорбции фторида неодима в слое активного угля. Второй участок характеризуется неизменной концентрацией фторида неодима и, вероятно, связан непосредственно с извлечением фторида неодима из расплава в условиях стационарного движения фронта в глубь сорбента.

Третий участок (рис. 2) характеризуется проскоком фторида неодима и постепенным увеличением концентрации фторида неодима в расплаве.

Линейный характер первого участка, вероятно, объясняется внешней диффузией, характерной для гетерогенных процессов [8].

На рис. 3 приведена выходная кривая фторида лантана из расплава, на котором также видны три характерных области, аналогичных выходной кривой для фторида неодима. Аналогичные зависимости с тремя характерными участками были получены для всех опытов, некоторые данные которых приведены в табл. 1.

С ростом концентрации фторида лантана в расплаве характер зависимости при сорбции не меняется. При этом концентрация фторида лантана после проскока для более высокой исходной концентрации существенно выше, чем для низкой исходной концентрации (рис. 2, рис. 3), т.е. сорбция протекает менее эффективно по сравнению с более низкой концентрацией.

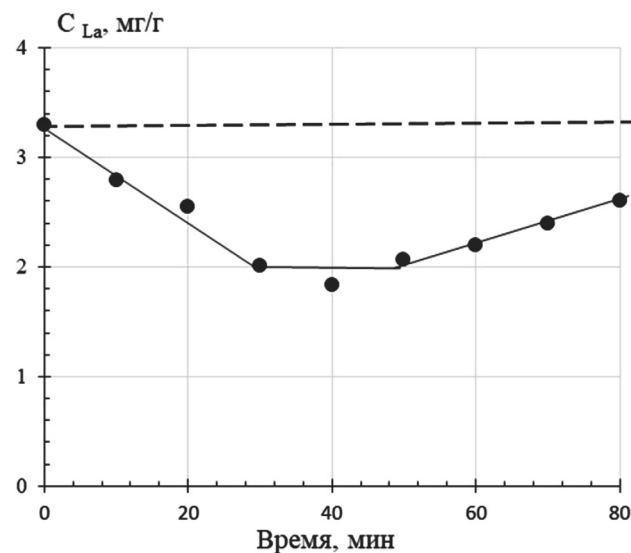


Рис. 3. Выходная кривая фторида лантана из расплава при сорбции на активном угле. Пунктирная кривая — исходная концентрация фторида лантана (3.2 мг/г) в эвтектике LiF–NaF–KF. Высота слоя угля 8.0 см.

Из соотношения исходной и конечной концентраций при сорбции в динамических условиях для различных исходных концентраций фторида лантана, которая описывается линейной зависимостью в логарифмических координатах, рассчитали степени извлечения. Они представлены на рис. 4 для разных исходных концентраций фторида лантана. Из рис. 4 следует, что наиболее эффективно активный уголь извлекает фторид лантана из расплава для концентраций ниже 5 мг/г.

Очевидно, что для повышения степени извлечения фторида лантана из расплава для более высоких концентраций следует увеличить высоту слоя сорбента. При этом, вероятно, уменьшится начальный (первый участок), на котором формируется фронт сорбции, так как для меньшего слоя угля (рис. 3) время формирования стационарного процесса больше почти в 2 раза.

Результаты, приведенные на рис. 2–4, позволили составить представление о характере процессов, протекающих в динамических условиях при сорбции фторидов неодима и лантана из расплавов. Далее приводили опыты по сорбции фторида лантана в присутствии фторида тория в динамических условиях. Ранее было показано, что фторид тория практически не сорбируется активным углем АГ-3 из эвтектики LiF–NaF–KF при температуре 650°C [6, 7], однако в динамических условиях процесса очистка фторида лантана от фторида тория может быть реализована с большой долей вероятности.

На рис. 5 представлены выходные зависимости для смеси фторидов лантана и тория при пропускании расплава через слой угля АГ-3. Как видно из рис. 5, снижение концентрации фторида лантана в выходящем

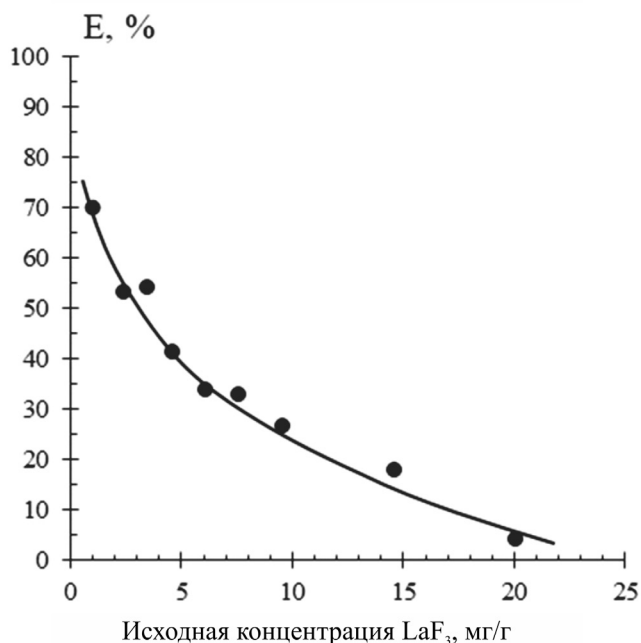


Рис. 4 — Степень извлечения фторида лантана активированным углем при сорбции в динамических условиях для высоты слоя угля 10 см.

после сорбции расплаве для опыта 4 (рис. 5, точки 1) аналогично поведению фторидов лантана и неодима на рис. 2–4, при этом концентрация фторида тория в выходящем расплаве практически не меняется. При этом для опыта 6 (рис. 5, точки 2) начальное падение концентрации лантана практически отсутствует.

Причины такого различия могут быть предположительно объяснены тем, что с увеличением высоты слоя формирование фронта сорбции во времени успевает установиться до выхода расплава из слоя сорбента. Данные в пользу данного предположения приведены в табл. 1, в которой приведена высота слоя угля, составившая для опыта 4 и 6 10.2 и 17.5 см соответственно. Для опыта 6 скорость протекания расплава также оказалась меньше.

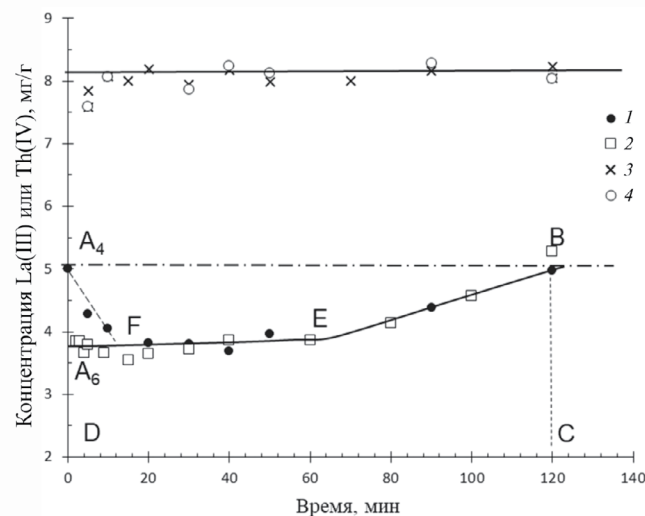


Рис. 5. Выходные кривые сорбции фторидов лантана и тория. Пунктирная кривая — исходная концентрация фторидов лантана и тория в эвтектике LiF-NaF-KF . Исходные концентрации фторида лантана, мг/г: 1 — 5.1 (опыт 4 в табл. 1), 2 — 5.0 (опыт 6 в табл. 1). Исходные концентрации фторида тория, мг/г: 3 — 8.0 (опыт 4 в табл. 1), 4 — 8.1 (опыт 6 в табл. 1.) А–F: пояснения см. в тексте.

В табл. 1 приведены основные параметры, полученные в ходе экспериментов. Скорость протекания расплава определялась размерами нижней фильеры (рис. 1, поз. 4). В табл. 1 приведены сведения о сорбционной емкости для начала проскока фторида лантана, так как по мере уменьшения высоты слоя (и, соответственно, массы) расплава, скорость его протекания через слой сорбента несколько снижалась. Количество поглощенного углем фторида лантана до проскока и после полного насыщения определяли расчетным путем как отношение площадей $AFEB : ACDB$ (для опыта 4 значение концентрации A_4 , для опыта 6 — A_6) с учетом скорости протекания расплава и массы угля. Также в табл. 1 приведены данные по сорбционной емкости активного угля, полученные на основании химического анализа АГ-3, содержащего расплав, после опыта. Как видно из табл. 1,

Таблица 1. Параметры опытов сорбции элементов в динамических условиях

№ опыта	Концентрация LaF_3 (NdF_3)– ThF_4	Масса флиака, г	Масса АГ-3, г (высота, см)	Скорость потока флиака*, г/мин	Емкость АГ-3 по La (Nd), мг/г		
					до проскока (расчет)	суммарная емкость (расчет)	экспериментальная емкость
1	2.1 (Nd)–0	150	3.53 (10.0)	0.50	5.0	—	—
2	3.2–0	50.0	2.68 (7.7)	0.50	5.2	—	—
3	13.9–0	98.0	3.76 (10.7)	0.50	5.1	—	—
4	5.1–8.0	148	3.51 (10.2)	0.30	3.8	6.4	5.4
5	6.1–8.5	118	3.49 (10.0)	0.25	2.4	3.8	3.5
6	5.0–8.1	40.0	6.12 (17.5)	0.1	1.1	2.2	2.3

* Скорость эвтектики до проскока.

расчетные и экспериментальные данные сорбционной емкости фторида лантана в угле близки.

На рис. 6 приведена зависимость сорбционной емкости до проскока от скорости подачи расплава (табл. 1) на активный уголь. Из рис. 6 видно, что сорбционная емкость адсорбента имеет линейную зависимость от скорости пропускания расплава соли через слой активного угля. Это указывает на внешнюю диффузию как стадию, лимитирующую скорость сорбции [9] в области используемых малых линейных скоростей пропускания расплава соли через слой активного угля.

Полученные данные показывают, что использование активного угля АГ-3 может быть использовано для очистки фторида тория от лантанидов как продуктов деления в рамках ториевого топливного цикла. Очевидно, для повышения очистки требуется увеличить длину сорбционного слоя и провести оптимизацию скорости потока эвтектики.

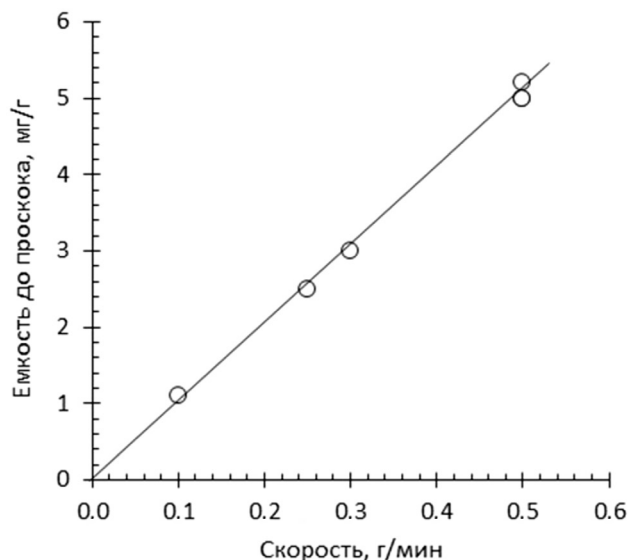


Рис. 6. Зависимость сорбционной емкости до проскока от скорости потока FLiNaK.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована сорбция фторидов неодима, лантана и тория из расплавов солей в динамических условиях с использованием активного угля АГ-3 при температуре 650°C. В качестве расплава использовали эвтектическую смесь фторидов щелочных металлов LiF–NaF–KF. Для проведения опытов изготовили специальную сорбционную установку для проведения экспериментов в динамических условиях.

Показана возможность очистки фторида тория от фторида лантана в условиях ториевого топливного цикла. Фторид тория в исследуемых условиях не сорбировался активным углем. Сорбционная

емкость по фториду лантана до проскока возрастала с 1.1 до 5.0 мг/г с ростом скорости потока эвтектики от 0.1 до 0.5 мг/мин, на основании чего было выдвинуто предположение о том, что лимитирующей стадией сорбции является внешняя диффузия.

В процессе сорбции на выходной кривой выделены три основных участка: зона формирования фронта сорбции, зоны сорбции и проскока. На первом участке с момента начала сорбции наблюдается снижение концентрации фторидов неодима или лантана в течение примерно 20 мин в зависимости от исходной концентрации лантаноида. На втором участке в течение примерно 20 мин происходит стабилизация (насыщение концентрации на выходе), и затем наступает проскок с постепенным выходом концентрации лантанида на уровень исходной концентрации.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта РФФИ № 19-29-02010\19.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Велихов Е.П., Ковальчук М.В., Ильгисонис В.И., Игнатъев В.В., Цибульский В.Ф., Андрианова Е.А. // Энергетическая политика. 2017. № 3. С. 12.
2. Velikhov E.P., Kovalchuk M.V., Azizov E.A., Ignatiev V.V., Subbotin S.A., Tsibulskiy V.F. // At. Energy. 2013. Vol. 114. N 3. P. 193.
<https://doi.org/10.1007/s10512-013-9695-x>
3. Велихов Е.П., Азизов Э.А., Алексеев П.Н. Гуревич М.И., Субботин С.А., Шимкевич А.Л. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез. 2013. Т. 36. № 1. С. 16.
4. <https://ru.readkong.com/page/koncepciya-zelyonoy-yadernoy-energetiki-concept-of-green-2177596>
5. Molten Salt Reactors and Thorium Energy. Second Edition / Ed. T.J. Dolan. Elsevier, 2024. 1038 p.
6. Fedorov Yu.S., Samonin V.V., Zotov A.A., Khrylova E.D., Spiridonova E.A., Miroslavov A.E., Akatov A.A. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63. N 6. P. 754.
<https://doi.org/10.31857/S0033831121060046>
7. Fedorov Yu.S., Samonin V.V., Zotov A.A., Khrylova E.D., Spiridonova E.A., Miroslavov A.E., Akatov A.A. // Radiochemistry. 2022. Vol. 64. N 3. P. 241.
<https://doi.org/10.31857/S0033831122030066>

8. *Fedorov Yu.S., Samonin V.V., Zotov A.A., Khrylova E.D., Spiridonova E.A., Miroslavov A.E., Akatov A.A.* // *Radiochemistry*. 2022. Vol. 64. N 6. P. 561.
<https://doi.org/10.1134/S1066362222030079>
9. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 348 с.
10. *Дьяченко А.Н., Шагалов В.В.* Химическая кинетика гетерогенных процессов. Томск: Изд. Томск. политех. ун-та, 2014. 102 с.

Investigation of the Sorption of NdF_3 , LaF_3 and ThF_4 under Dynamic Conditions in the LiF – NaF – KF –Activated Carbon System

Yu. S. Fedorov*, V. V. Samonin, and A. S. Zotov

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

**e-mail: fys54@mail.ru*

Received July 15, 2024; revised August 27, 2024; accepted August 29, 2024

The sorption of neodymium, lanthanum, and thorium fluorides from a melt under dynamic conditions using AG-3 activated carbon at a temperature of 650°C was studied for the first time. The well-known eutectic mixture of alkali metal fluorides LiF – NaF – KF was used as the melt. To conduct the experiments, a special installation was developed and manufactured to study the sorption process under dynamic conditions as applied to melts. During the sorption of neodymium and lanthanum fluorides, three main zones are identified: the sorption front formation zone and the sorption and slip zones. It is shown that, under the conditions considered, it is possible to purify thorium fluoride to remove lanthanum fluoride. The maximum value of the sorption capacity for lanthanum fluoride reached more than 5 mg/g and depended on the melt flow rate through the activated carbon zone. Thorium fluoride was not sorbed with activated carbon under the studied conditions studied.

Keywords: fluorides, melts, alkali metals, lanthanum, neodymium, thorium, sorption, activated carbon, dynamics

СОРБЦИЯ ^{137}Cs СУГЛИНКАМИ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ© 2024 г. А. А. Баклай^а, Н. А. Маковская^а, Т. Г. Леонтьева^{а, *}, Д. А. Кузьмук^а,
А. С. Онищук^а, Л. Н. Москальчук^{а, б}^аОбъединенный институт энергетических и ядерных исследований — Сосны НАН Беларуси, 220109, Минск, а/я 119^бБелорусский государственный технологический университет, 220006, Минск, ул. Свердлова, д. 13а

*e-mail: t.leontieva@tut.by

Получена 22.02.2024, после доработки 26.05.2024, принята к публикации 14.08.2024

Установлено, что содержание основных глинистых минералов в образце суглинка месторождения Фанипольское составляет (мас%): монтмориллонит 13.6, иллит 3.3. Определено, что pH раствора в диапазоне 4–12 практически не влияет на сорбцию $^{137}\text{Cs}^+$ суглинком. Коэффициент распределения (K_d) ^{137}Cs для указанного образца суглинка при содержании K^+ в растворе до 0.01 моль/дм³ составляет более 10³ дм³/кг, что свидетельствует об эффективной сорбции ^{137}Cs . Установлено, что суглинок имеет два типа сорбционных центров T_1 и T_2 , различающихся коэффициентом распределения и емкостью по отношению к Cs^+ . Значения сорбционной емкости центров T_1 и T_2 по цезию составляют 4.0·10⁻⁵ и 1.2·10⁻² моль/кг соответственно, а соответствующие значения K_d Cs для указанных центров различаются в 20 раз и составляют 1.6·10⁴ и 7.9·10² дм³/кг. Показано, что суглинок месторождения Фанипольское может быть использован в качестве буферной засыпки пункта захоронения очень низкоактивных радиоактивных отходов Белорусской АЭС.

Ключевые слова: суглинок, монтмориллонит, иллит, цезий, сорбция, сорбционные центры.**DOI:** 10.31857/S0033831124050087

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Беларуси введена в эксплуатацию Белорусская АЭС (БелАЭС) с реактором типа ВВЭР-1200, состоящая из двух энергоблоков. При ее работе образуются и накапливаются радиоактивные отходы (РАО) различного химического состава. В этой связи особую актуальность приобретает проблема их долговременной и безопасной изоляции в геологической среде. Для решения данной проблемы в Республике Беларусь разрабатывается концепция приповерхностного пункта захоронения среднеактивных, низкоактивных и очень низкоактивных РАО БелАЭС с использованием в составе инженерных барьеров глинистых материалов [1].

Согласно данным работы [2] элементами системы инженерных барьеров пункта захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) являются буферная засыпка, подстилающий и покрывающий экраны. Для их создания требуется большое количество глинистых материалов. Согласно рекомендациям МАГАТЭ, странам, эксплуатирующим АЭС, следует использовать местные глинистые материалы для снижения стоимости строительства ПЗРО [3]. В Швеции и Франции для захоронения очень низкоактивных РАО (ОНАО) в ПЗРО, расположенном в глинистых вмещающих породах (естественный барьер), в качестве материала буферной засыпки использовали песок [4]. Известно, что данный материал не является препятствием для миграции радионуклидов в буферной засыпке при захоронении ОНАО, так

как обладает низкими сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам. Песок выполняет механическую функцию, заполняя пустоты между упаковками ОНАО во избежание проседания покрывающего экрана, и дренажную, обеспечивая отвод воды в случае ее проникновения на площадку ПЗРО.

По данным работы [1], основными радионуклидами, вносящими вклад в активность ОНАО БелАЭС, являются ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30.1$ года) и ^{60}Co ($T_{1/2} = 5.3$ года). Среди них наибольшую радиационную опасность для человека и окружающей среды представляет ^{137}Cs . При попадании грунтовой воды в пункт захоронения ОНАО сорбция ^{137}Cs материалом буферной засыпки может снизиться, в частности, за счет влияния растворенных в воде катионов.

В связи с вышеизложенным для захоронения ОНАО БелАЭС в качестве материала буферной засыпки предлагается использовать запасы местного природного сырья — суглинки, которые представляют собой глинистый материал, содержащий в своем составе 15–30 мас% глинистых минералов [5]. Буферная засыпка — материал, заполняющий пустоты между упаковками РАО, предназначенный для сорбции радионуклидов и минимизации времени контакта РАО с грунтовой водой при ее проникновении в ПЗРО [6]. Кроме этого, материал буферной засыпки в будущем должен допускать возможность простого извлечения упаковок РАО в случае ликвидации ПЗРО после принятия соответствующего решения [2]. Для выполнения указанных функций

суглинок в первую очередь должен обладать хорошими сорбционными свойствами по отношению к ^{137}Cs .

Целью данной работы является оценка возможности использования суглинок Республики Беларусь в качестве буферной засыпки для изоляции ОНАО БелАЭС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали образцы суглинок, отобранные из промышленных месторождений Республики Беларусь и представленные в табл. 1.

Таблица 1. Образцы суглинок для исследований

Шифр образца	Наименование месторождения, место отбора
Ф	Фанипольское, Минская обл.
Г	Гайдуковка, Минская обл.
З	Заполье, Витебская обл.
КС	Крупейский сад, Гомельская обл.

Гранулометрический состав образцов суглинок определяли по методике, описанной в работе [7]. Минеральный состав суглинок определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Ultima-IV (Rigaku, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, диапазон съемки 2θ от 2° до 60° , шаг $0.01\text{--}0.02^\circ$, время накопления сигнала не менее 0.3 с на точку. Для расшифровки рентгенограмм использовали программу Jade 6.5 (MDI) с порошковой базой данных PDF-2. Количественный минеральный состав образцов определяли методом Ритвельда в программном пакете PROFEX GUI для BGMN. Пороговое значение определения содержания минералов составляет $0.5\text{ мас}\%$. Содержание карбонатных минералов в образцах суглинок определяли в соответствии с ГОСТ 34467-2018 (Грунты. Методы лабораторного определения содержания карбонатов). Их исследование в суглинках проводили по трем образцам, отобранных из различных участков месторождений, и рассчитывали среднее значение величины.

Сорбционные характеристики образцов суглинок определяли на примере сорбции микроколичеств ^{137}Cs . Перед проведением исследований образцы суглинка высушивали в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянной массы, затем растирали в ступке и просеивали через сито с размером ячеек 1 мм . Удельная активность растворов, приготовленных с добавлением радиоактивной метки ^{137}Cs , составляла $1.8 \cdot 10^6\text{ Бк/дм}^3$ (концентрация цезия $4.1 \cdot 10^{-9}\text{ моль/дм}^3$). В качестве имитатора грунтовой воды для приготовления модельных растворов использовали водопроводную воду г. Минска с содержанием катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ соответственно 54 , 17 , 8 и 4 мг/дм^3 , pH 7.8 . Модельный раствор для исследования влияния концентрации K^+

на сорбцию ^{137}Cs готовили путем растворения в водопроводной воде навесок KNO_3 марки х.ч. Ионную силу растворов (0.01 и 0.1 моль/дм^3) устанавливали с использованием NaClO_4 марки ч.д.а. Для получения необходимого значения pH применяли растворы HCl и NaOH с концентрациями 0.1 моль/дм^3 .

Эксперименты по изучению сорбции ^{137}Cs из растворов проводили методом ограниченного объема при следующих условиях: температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$, периодическое перемешивание образца с аликвотой раствора в течение 2 мин каждые 4 ч . Время взаимодействия образца с раствором составляло 72 ч , что достаточно для установления сорбционного равновесия в системе образец суглинка–раствор [8]. Исследование сорбции ^{137}Cs образцами суглинок проводили при изменении pH в интервале от 2 до 12 . По результатам экспериментов рассчитывали коэффициент распределения (K_d , $\text{дм}^3/\text{кг}$) цезия по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где A_0 и A_p – исходная и равновесная удельная активность ^{137}Cs в растворе, Бк/дм^3 ; V – объем раствора, дм^3 ; m – масса образца суглинка, кг .

Коэффициент распределения (K_d , $\text{дм}^3/\text{кг}$) является основным показателем, который характеризует сорбционную способность глинистых материалов по отношению к радионуклидам.

Изотермы сорбции цезия (Cs) получали при pH 7.8 и ионной силе раствора 0.01 моль/дм^3 , изменяя концентрацию цезия в растворе от 10^{-10} до 10^{-2} моль/дм^3 . Для экспериментов к раствору с радиоактивной меткой ^{137}Cs добавляли необходимое количество стабильного CsNO_3 марки х.ч. Содержание цезия в растворе (C_p , моль/дм^3) и твердой фазе образца суглинка (C_t , моль/кг) рассчитывали по формулам

$$C_p = \frac{C_0}{(1 + K_d \cdot \frac{m}{V})}, \quad (2)$$

$$C_t = K_d \cdot C_p, \quad (3)$$

где C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрации цезия в растворе, моль/дм^3 .

Исследования проводили в трех параллельных экспериментах и рассчитывали средние значения соответствующих величин. Отношение твердой и жидкой фаз во всех экспериментах составляло 10 г/дм^3 . Жидкую и твердую фазу разделяли центрифугированием при 10000 об/мин в течение 15 мин . В полученном фильтрате определяли удельную активность ^{137}Cs прямым спектрометрическим методом по линии $E_\gamma = 662\text{ кэВ}$ с использованием универсального спектрометрического комплекса РУС-91М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании в качестве буферной засыпки суглинков они должны содержать в своем составе не более 10 мас% карбонатных минералов, чтобы не допустить проседания покрывающего экрана [9]. В табл. 2 приведены значения содержания карбонатных минералов в образцах суглинков, отобранных из промышленных месторождений Беларуси.

Таблица 2. Содержание карбонатных минералов в образцах суглинков

Шифр образца	Содержание карбонатных минералов, мас%
Ф	1.7 ± 0.3
Г	19.4 ± 1.5
З	11.6 ± 1.2
КС	1.8 ± 0.4

Как видно из табл. 2, только в образцах суглинков Ф и КС содержание карбонатных минералов составляет менее 10 мас. %. Поэтому дальнейшие исследования проводили с данными образцами суглинков.

В работе [10] показано, что материал буферной засыпки сохраняет сыпучесть и не образует монолит при длительном хранении упаковок РАО, если содержание кварца с размером частиц более 0.01 мм в его составе составляет не менее 50 мас%, а размер частиц материала не превышает 5 мм. Использование материала с такими характеристиками в качестве буферной засыпки позволяет в будущем уменьшить трудоемкость и упростить технологический процесс извлечения упаковок РАО в случае ликвидации ПЗРО. В связи с этим для образцов суглинков Ф и КС определен гранулометрический состав и содержание кварца с размером частиц более 0.01 мм. Результаты исследований гранулометрического состава образцов суглинков Ф и КС приведены в табл. 3.

Для определения содержания кварца с размером частиц более 0.01 мм в образцах Ф и КС из них выделяли фракцию с размером частиц более 0.01 мм [5] методом отмучивания [7, 11]. В результате установлено, что содержание фракции с размером частиц более 0.01 мм в образцах суглинков Ф и КС составляет 76.3 и 47.9 мас% соответственно. Содержание кварца в образцах Ф и КС и их фракциях Ф1 и КС1

с размером частиц более 0.01 мм определяли методом рентгенофазового анализа. Результаты исследований представлены в табл. 4.

Таблица 4. Минеральный состав образцов суглинков

Минерал	Содержание минерала в образцах, мас%			
	Ф	Ф-1	КС	КС-1
Монтмориллонит	13.6	3.6	27.1	0.5
Хлорит	0.7	<0.5	<0.5	<0.5
Иллит	3.3	1.7	5.7	<0.5
Каолинит	0.7	0.4	7.3	1.0
Кварц	56.9	72.1	51.4	84.7
Альбит	9.8	10.1	5.9	7.1
Микроклин	11.5	8.1	<0.5	1.2
Кальцит	1.1	0.8	0.9	0.6
Доломит	0.9	1.2	0.4	<0.5
Амфибол	1.6	1.9	<0.5	<0.5
Анализ	<0.5	<0.5	1.1	3.1
Рутил	0.2	<0.5	<0.5	0.7

Исходя из полученных данных рассчитывали содержание кварца с размером частиц более 0.01 мм в образцах Ф и КС. Согласно расчету, содержание кварца с размером частиц более 0.01 мм в образцах суглинков Ф и КС составляет 55.0 и 40.6 мас% соответственно. Из полученного расчета следует, что только характеристики образца суглинка Ф полностью отвечают критериям, приведенным в работе [10] (содержание кварца с размером частиц более 0.01 мм составляет более 50 мас%, а размер частиц материала — менее 5 мм).

Одним из основных требований к материалу при создании инженерного барьера является эффективная сорбция им радионуклидов [12]. Согласно табл. 4, основными глинистыми минералами в образце суглинка Ф являются монтмориллонит и иллит, содержание которых составляет 13.6 и 3.3 мас% соответственно. По данным работ [13, 14], именно эти минералы в основном ответственны за сорбцию ^{137}Cs глинистыми материалами.

В работах [8, 15, 16] показано, что pH раствора оказывает влияние на сорбцию радионуклидов глинистыми материалами, поэтому далее проведены эксперименты по изучению влияния pH раствора на сорбцию ^{137}Cs образцом суглинка Ф. На рис. 1

Таблица 3. Гранулометрический состав образцов суглинков

Шифр образца	Содержание фракции с размером частиц (мм), %										
	5–10	2–5	1–2	0.5–1	0.25–0.5	0.1–0.25	0.5–0.1	0.01–0.05	0.005–0.01	0.002–0.005	менее 0.002
Ф	—	0.7	0.7	1.4	2.5	2.9	27.0	41.1	9.6	1.9	12.2
КС	0.8	0.5	2.5	6.8	5.3	9.3	13.7	9.0	5.8	7.1	39.2

представлена зависимость $\lg K_d$ ^{137}Cs для образца суглинка Ф от рН при разных значениях ионной силы раствора (I , моль/дм³).

Из рис. 1 видно, что значения $\lg K_d$ ^{137}Cs в диапазоне рН от 4 до 12 практически не изменяются в пределах погрешности эксперимента и снижаются при рН < 4. Согласно работе [13], катион цезия является слабо гидролизуемым катионом, не склонным к образованию комплексов и существующим в растворе в широком диапазоне рН в виде Cs^+ . Снижение значений $\lg K_d$ ^{137}Cs при рН < 4, по-видимому, связано с конкуренцией $^{137}\text{Cs}^+$ за места сорбции на образце суглинка Ф как с высвобождающимися катионами при растворении карбонатных минералов (табл. 4), входящих в состав суглинка, так и с H^+ . Значение $\lg K_d$ ^{137}Cs уменьшается с ростом ионной силы раствора (рис. 1), что согласуется с описанным в работе [13] ионообменным механизмом взаимодействия цезия с глинистыми минералами иллитом и монтмориллонитом.

В случае попадания грунтовой воды в пункт захоронения ОНАО сорбция ^{137}Cs на образце суглинка может снизиться за счет влияния содержащихся в ней катионов. В работах [8, 15] установлено, что катион K^+ , являясь геохимическим аналогом цезия, оказывает наибольшее влияние на K_d ^{137}Cs в глинистых материалах по сравнению с другими катионами грунтовой воды (Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}). Концентрация калия в грунтовых водах может меняться в достаточно широких пределах — от 0.5 до 25 ммоль/дм³ [8]. В связи с этим изучено влияние концентрации K^+ в диапазоне от 1 до 100 ммоль/дм³ на сорбцию ^{137}Cs образцом суглинка Ф. На рис. 2 приведена зависимость K_d ^{137}Cs от исходной концентрации K^+ в растворе (C_K , моль/дм³) в билогарифмических координатах.

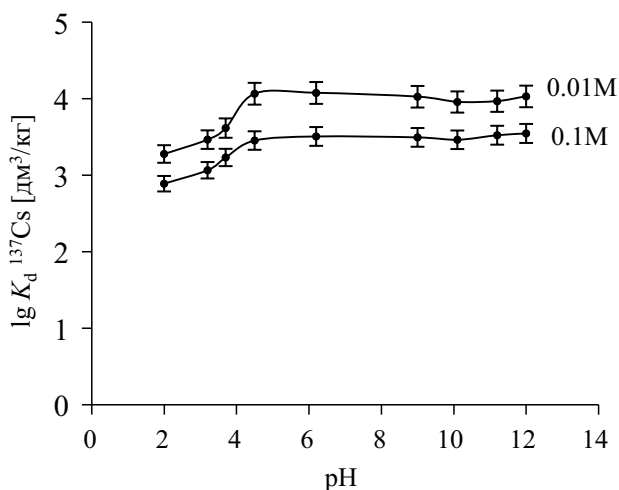


Рис. 1. Зависимость $\lg K_d$ ^{137}Cs от рН раствора для образца суглинка месторождения Фанипольское, $I = 0.01$ и 0.1 моль/дм³ NaClO_4 , $[\text{суглинок}] = 10$ г/дм³, исходная концентрация $C_0(^{137}\text{Cs}) = 4.1 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³.

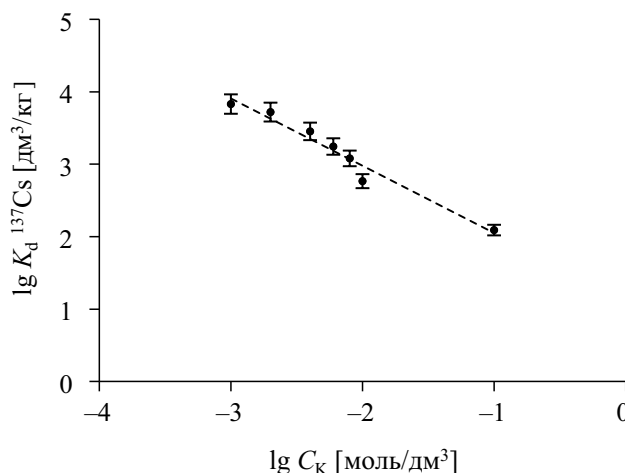


Рис. 2. Зависимость $\lg K_d$ ^{137}Cs от концентрации K^+ в растворе для образца суглинка месторождения Фанипольское, рН 7.8 ± 0.1 , $[\text{суглинок}] = 10$ г/дм³, исходная концентрация $C_0(^{137}\text{Cs}) = 4.1 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³.

Установлено, что для образца суглинка Ф значения K_d ^{137}Cs закономерно снижаются в интервале от 7.9×10^3 до 1.3×10^2 дм³/кг при увеличении концентрации в растворе конкурирующего с Cs^+ катиона K^+ от 1 до 100 ммоль/дм³. Полученная на рис. 2 зависимость представляет собой прямую линию, что свидетельствует об ионообменном характере сорбции ^{137}Cs образцом суглинка Ф. Как видно из рис. 2, эффективная сорбция ^{137}Cs (K_d $^{137}\text{Cs} > 10^3$ дм³/кг) образцом суглинка Ф наблюдается при концентрации K^+ в растворе не более 10 ммоль/дм³.

Радионуклид ^{137}Cs образуется на АЭС при делении топлива на основе урана и является основным компонентом очень низко-, низко-, средне- и высокоактивных РАО. Согласно документу [17], к ОНАО относятся твердые РАО, если удельная активность бета-излучающих радионуклидов не превышает 10^3 Бк/г, что соответствует 2.3×10^{-12} моль/г ^{137}Cs . Категоризация РАО как НАО, САО и ВАО осуществляется при удельной активности бета-излучающих радионуклидов соответственно равной 10^3 – 10^4 , 10^4 – 10^7 и более 10^7 Бк/г.

В работах [13, 18, 19] показано, что не только иллит, но и монтмориллонит имеет два типа сорбционных центров, различающихся коэффициентом распределения по отношению к ^{137}Cs . На рис. 3 представлена изотерма сорбции цезия (Cs) для образца суглинка Ф в виде зависимости K_d Cs от его равновесной концентрации в растворе (C_p , моль/дм³) в билогарифмических координатах, которая охватывает весь диапазон удельной активности ОНАО, НАО и САО.

Перегибы на изотерме сорбции Cs (рис. 3) свидетельствуют о том, что образец суглинка Ф имеет два типа сорбционных центров T_1 и T_2 , различающихся коэффициентом распределения цезия. При

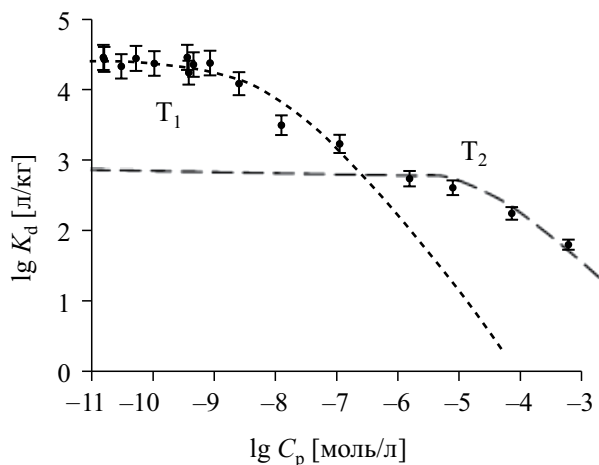


Рис. 3. Изотерма сорбции Cs образцом суглинка месторождения Фанипольское, pH 7.8 ± 0.1 , [суглинок] = 10 г/дм^3 , $I = 0.01 \text{ моль/дм}^3$ (NaClO_4).

низких концентрациях Cs^+ в растворе он сорбируется на центрах T_1 , которые по мере роста концентрации Cs в растворе насыщаются, и в сорбции начинают принимать участие центры T_2 . Максимальные емкости центров T_1 и T_2 образца суглинка Ф по Cs, определенные с использованием равновесной концентрации Cs в растворе, когда K_d Cs начинает линейно уменьшаться в соответствии с изотермой Ленгмюра по формуле (3), составляют 4.0×10^{-5} и 1.2×10^{-2} моль/кг соответственно, а значения K_d Cs центров T_1 и T_2 различаются в 20 раз и составляют 1.6×10^4 и $7.9 \times 10^2 \text{ дм}^3/\text{кг}$.

Таким образом, суглинок месторождения Фанипольское обладает хорошими сорбционными свойствами по отношению к ^{137}Cs для предотвращения его миграции из пункта захоронения ОНАО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что содержание основных глинистых минералов монтмориллонита и иллита в образце суглинка месторождения Фанипольское составляет 13.6 и 3.3 мас% соответственно.

Значения коэффициента распределения K_d ^{137}Cs для образца суглинка месторождения Фанипольское практически не изменяются при pH раствора в диапазоне значений 4–12 и снижаются при увеличении ионной силы раствора, что говорит об ионообменном механизме сорбции ^{137}Cs на суглинке. Значения K_d ^{137}Cs при содержании K^+ в растворе до 0.01 ммоль/дм^3 составляют более $10^3 \text{ дм}^3/\text{кг}$, что свидетельствует об эффективной сорбции ^{137}Cs данным образцом суглинка. Показано, что образец суглинка имеет два типа сорбционных центров — T_1 и T_2 , различающихся коэффициентом распределения и емкостью по отношению к Cs^+ . Значения

сорбционной емкости центров T_1 и T_2 по цезию составляют 4.0×10^{-5} и 1.2×10^{-2} моль/кг соответственно, а значения K_d Cs для указанных центров различаются в 20 раз и составляют 1.6×10^4 и $7.9 \times 10^2 \text{ дм}^3/\text{кг}$ соответственно.

По результатам комплексных исследований образцов суглинков Республики Беларусь можно заключить, что суглинок месторождения Фанипольское может быть использован в качестве буферной засыпки при изоляции очень низкоактивных радиоактивных отходов Белорусской АЭС.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Крупской В.В. и Белоусову П.Е. за помощь в проведении анализа минерального состава суглинков.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жемжуров М.Л., Кузьмина Н.Д. // Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. 2022. Т. 67. № 1. С. 105.
2. Варлакова Г.А., Осташкина Е.Е., Голубева З.И. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 6. С. 549.
3. Procedures and Techniques for Closure of Near Surface Disposal Facilities for Radioactive Waste: IAEA-TECDOC-1260. Vienna: IAEA, 2001. 96 p.
4. Павлов Д.И., Ирошников В.В., Максименко Д.А., Демин А.В., Сыченко Д.В. // Радиоактивные отходы. 2022. № 1(18). С. 91.
5. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 578 с.
6. Павлов Д.И., Ильина О.А. // Радиоактивные отходы. 2020. № 3(12). С. 54.
7. Сабодина М.Н., Захарова Е.В., Калмыков С.Н., Похолок К.В., Меняйло А.А. // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 1. С. 81.
8. Баклай А.А., Маковская Н.А., Леонтьева Т.Г., Кузьмук Д.А., Москальчук Л.Н. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 2. С. 193.
9. Линге И.И., Иванов А.Ю., Казаков К.С. // Радиоактивные отходы. 2018. № 4(5). С. 33.
10. Баринев А.С., Пантелеев В.И., Варлакова Г.А., Голубева З.И., Осташкина Е.Е. Патент RU 2419901 от 27.05.2011 // Б.И. 2011. № 15.
11. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Кононенко О.А., Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 1. С. 71.
12. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Белоусов П.Е., Крупская В.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 6. С. 510.

13. Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A., Ayora C., De-Pourcq K. // *Appl. Geochem.* 2014. Vol. 47. P. 177.
14. Missana T., Benedicto A., García-Gutiérrez M., Alonso U. // *Geochem. Cosmochim. Acta.* 2014. Vol. 128. P. 266.
15. Robin V., Terte E., Beaufort D., Regnault O., Sardini P., Descostes M. // *Appl. Geochem.* 2015. Vol. 59. P. 74.
16. Баклай А.А., Маковская Н.А., Леонтьева Т.Г., Кузьмук Д.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 2. С. 245.
17. Положение о порядке и критериях отнесения радиоактивных отходов к классам радиационной опасности: Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 21.08.2020, № 497. Национальный правовой Интернет-портал Республики Беларусь <https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=C22000497>
18. Семенкова А.С., Полякова Т.Р., Романчук А.Ю., Короб Д.Р., Серегина И.Ф., Мухеев И.В., Крупская В.В., Калмыков С.Н. // *Радиохимия.* 2019. Т. 61. № 5. С. 433.
19. Semenkov A.S., Evsiunina M.V., Verma P.K., Mohapatra P.K., Petrov V.G., Seregina I.F., Bolshov M.A., Krupskaya V.V., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. // *Appl. Clay Sci.* 2018. Vol. 166. P. 88.

^{137}Cs Sorption on the Loams of the Republic of Belarus

A. A. Baklay^a, N. A. Makovskaya^a, T. G. Leontieva^{a, *}, D. A. Kuzmuk^a,
A. S. Onischuk, and L. N. Maskalchuk^{a, b}

^aJoint Institute for Power and Nuclear Research—Sosny, Minsk, 220109 Belarus

^bBelarusian State Technological University, Minsk, 220006 Belarus

*e-mail: t.leontieva@tut.by

Received February 22, 2024; revised May 26, 2024; accepted August 14, 2024

It has been established that the content of the main clay minerals in the loam sample from the Fanipolskoye deposit is 13.6 wt % for montmorillonite and 3.3 wt % for illite. It was determined that the pH of solution in the range of 4–12 has virtually no effect on $^{137}\text{Cs}^+$ sorption by the loam. The distribution coefficient (K_d) of ^{137}Cs for the specified loam sample with a K^+ concentration in the solution of up to 0.01 mol/dm^3 is higher than $10^3 \text{ dm}^3/\text{kg}$, which indicates that the ^{137}Cs sorption is efficient. The loam contains two types of sorption sites, T_1 and T_2 , with different selectivity and capacity toward Cs^+ . The sorption capacities of sites T_1 and T_2 for Cs are 4.0×10^{-25} and $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$, respectively, and the values of K_d Cs for these sites differ by a factor of 20 and are 1.6×10^4 and $7.9 \times 10^2 \text{ dm}^3/\text{kg}$. It is shown that the loam from the Fanipolskoye deposit is suitable as a buffer backfill for the disposal site of very low-level radioactive waste from the Belarusian NPP.

Keywords: loam, montmorillonite, illite, cesium, sorption, sorption sites

УДК 544.58:544.344:544.723

СТАТИКА СОРБЦИИ КИСЛОРОДНЫХ АНИОНОВ Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ КОМПОЗИТОМ $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$

© 2024 г. Е. В. Поляков*, В. Н. Красильников, И. В. Волков, А. А. Йошин

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

*e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Получена 20.06.2024, после доработки 20.06.2024, принята к публикации 12.08.2024

Методами термодинамического моделирования, сорбционной диагностики, анализа зета-потенциала частиц и спектрофотометрии раствора проанализированы равновесные условия сорбционного взаимодействия группы кислородных анионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} в области химической устойчивости композита $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$. Показано, что изотермы сорбции анионов соответствуют модели Ленгмюра для моноэнергетического сорбента. Область Генри наблюдается при концентрациях менее 1 мкмоль/л. Согласно установленному механизму поверхностного комплексообразования, величина константы протонирования (K_1) анионов в исследованном диапазоне pH определяет сорбционную активность композита к этим анионам. Это объясняет найденную корреляцию между соотношением параметров кислотно-основных центров $\{\text{Al}-\text{O}^-\}$, $\{\text{Al}-\text{HO}^0\}$ и $\{\text{Al}-\text{OH}_2^+\}$ композита $K_M(1,2)$ и константой протонирования аниона K_1 . Показано, что композит $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ проявляет свойства сорбента коллективного действия, концентрируя из разбавленных растворов как катионы d -, f -элементов, так и кислородные анионы d -элементов с величиной $\lg K_d [\text{мл/г}] > 4$.

Ключевые слова: $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$, композит, анионы CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , сорбция, статика, кислотно-основные свойства, поверхностное комплексообразование.

DOI: 10.31857/S0033831124050081

ВВЕДЕНИЕ

Анионные формы радионуклидов, возникая в качестве химических продуктов деления и активации, существенно влияют на радиационную обстановку действующих АЭС. В растворах теплоносителя фиксируются анионные формы радионуклидов $^{93,99m}\text{Mo}$, ^{187}W , ^{99m}Tc . В газовой-аэрозольных выбросах АЭС присутствуют анион-образующие формы таких радиотоксичных элементов, как $^{129,131}\text{I}$, ^{95}Nb , ^{99}Mo [1]. Радионуклиды ^{99m}Tc и ^{79}Se , обнаруженные в высокоактивных радиоактивных отходах в качестве продуктов деления ^{235}U , обладают высокой радиоактивностью, большим периодом полураспада, слабой адсорбцией и повышенной миграцией в минеральных средах. Радионуклиды Mo представляют особый интерес в связи с тем, что ^{99}Mo используется в качестве прекурсора ^{99m}Tc , а ^{93}Mo является продуктом активации отработавшего ядерного топлива [1, 2]. На выделение этих радионуклидов обращают внимание при оценке безопасности геологического захоронения высокоактивных радиоактивных отходов [3]. Среди радионуклидов, рекомендованных МАГАТЭ для применения в качестве радиофармпрепаратов, значительное место занимают анион-образующие радионуклиды — ^{71}As (^{71}Ge), ^{71}Ge , ^{77}Br , ^{80m}Br , ^{103}Ru (^{103m}Rh), ^{119}Sb , ^{119m}Te (^{119}Sb) [4]. Некоторые элементы, такие как вольфрам в форме вольфрамат-ионов, обладают высокой токсичностью при попадании в почву и воду на уровне

микроразбавлений [5]. Извлечение этих элементов из водных растворов в форме анионов и их иммобилизация требуют использования сорбентов с высокой специфичностью к анионам в реакциях соосаждения, ионного обмена, поверхностного комплексообразования, экстракции [6].

К сорбентам широкого спектра действия, способным извлекать группы радионуклидов-анионов, относят активированные угли [7]. Созданные в качестве универсальных адсорбентов газов, активированные угли используют в качестве структурного мотива во многих нанодисперсных сорбентах очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов: Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Eu(III), Cm(III), U(VI) и др. [8–13]. Специальные сорта активированного угля обнаруживают сильное сродство к анионам ^{75}Se , ^{129}I , ^{99}Tc , ^{79}Se , ^{36}Cl , ^{93}Mo , причем наибольшим сродством обладают анионы Cr(VI) [14]. Эффективными сорбентами для анионов SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} являются оксигидраты $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [15], а ионы Cr(VI), Mo(VI), W(VI), IO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с высоким коэффициентом распределения сорбируются оксидами марганца(IV) [16]. Отмечается селективность в сорбции анионов разной валентности. Так, анионы SeO_3^{2-} адсорбируются многими оксидами d -, f -металлов сильнее, чем SeO_4^{2-} . Анионы As(III) адсорбируются на оксиде железа слабее, чем As(V) [17]. Алумосиликаты способны реагировать как с катионами, так и с анионами микроэлементов в растворах.

Их сорбционные свойства по отношению к анионным формам на порядки слабее в сравнении с катионами [18]. Тем не менее, алюмосиликаты и природные глины способны быть естественными сорбционными барьерами и регуляторами миграции анионных форм радионуклидов в водных растворах [19].

Большой интерес в ряду неорганических сорбционных материалов представляют оксиды алюминия благодаря своей высокой сорбционной специфичности (высоким коэффициентам распределения, K_d) к многозарядным ионам в растворах и своим амфотерным свойствам. Сорбенты на основе оксида алюминия применяют для выделения из растворов как катионов, так и анионов. Высокая удельная поверхность и сродство к анионам As(III,V), P(V), Se(IV,VI), F^- , низкая себестоимость и простота применения делает оксид алюминия одним из привлекательных сорбентов в своем классе для выделения токсичных микроэлементов из водных сред [20], иммобилизации делящихся и радиоактивных материалов для последующей долговременной выдержки [21]. В обзоре [22] изложены результаты исследования сорбентов на основе нанодисперсных форм оксида алюминия, оценен потенциал и перспективы их использования для очистки воды от различных загрязнителей, приводятся сведения о составе, условиях синтеза сорбентов и механизмах сорбции катионов и анионов. Авторы работы [22] подчеркивают отсутствие в настоящее время обобщающих представлений о реакционной способности оксида алюминия в нанодисперсном состоянии. Примеры использования ультрадисперсного оксида алюминия в качестве сорбента можно найти в работах [23–26].

Переход к созданию ультрадисперсных сорбционных материалов позволяет объединять сорбционные свойства графеноподобного углерода и оксида алюминия в одном композите [27–29]. Этот подход реализован в работах [30, 31], где представлен новый способ синтеза композитного материалов $Al_2O_3||C$, обладающий преимуществами технологической простоты, экономичности и возможностью масштабирования. Сорбционные характеристики такого композита по отношению к катионам лантанидов и актинидов показали существенные преимущества в сравнении с известными оксидными и углеродными сорбентами по величине K_d и диапазону pH использования композита при сорбции катионов [27–33]. С учетом литературных данных по анионной сорбционной функции оксидов алюминия и экономического интереса к сорбентам коллективного действия, способным извлекать как катионы, так и анионы радионуклидов/микроэлементов из технологических и природных водных растворов, интересно оценить характеристики композита $Al_2O_3||C$ в качестве сорбента анионных форм микроэлементов/радионуклидов. Цель исследования состояла в установлении метода статистики сорбции равновесных сорбционных характеристик композита $Al_2O_3||C$ по отношению к представительной группе

кислородных анионов Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) в области химической устойчивости композита, оценке механизма сорбции анионов и перспектив применения данного композита в качестве сорбента коллективного действия для дезактивации водных сред от токсичных микроэлементов/радионуклидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композита $Al_2O_3||C$ осуществляли термическим разложением прекурсора — продукта термообработки раствора нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в этиленгликоле [30, 31]. Полученный раствор нагревали при 120°C до образования сначала вязкой массы, а затем белого порошка прекурсора. Композит общего состава $Al_2O_3||C$ получали нагревом прекурсора в атмосфере гелия при 700°C в течение часа. Согласно данным элементного и термогравиметрического анализа, полученный композит содержит 23.6 мас% свободного углерода. По данным сканирующей электронной микроскопии, продукт состоял из сферических агрегатов с размером 100–150 нм. Агрегаты собраны из однородных частиц без выраженных границ раздела фаз [32]. Удельная поверхность синтезированного композита составляла 40.0 м²/г (БЭТ), кумулятивный объем пор с диаметром от 17.0 до 3000.0 Å — 0.37 см³/г, средний размер пор по данным БЭТ — 401 Å, что характерно для мезопористых сорбентов.

Статику и кинетику сорбции анионов Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) изучали на образцах рентгеноаморфного композита, нагретого в атмосфере гелия до 700°C в течение часа. В экспериментах варьировали pH и равновесную концентрацию аниона в растворе. Зета-потенциал композита в суспензии раствора при различных значениях pH измеряли методом лазерного доплеровского электрофореза на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd.).

Сорбционную активность синтезированного материала исследовали методом ограниченного объема по отношению к выбранной группе анионов, химические свойства которых позволяли моделировать условия выделения микроколичеств ионов в радиоактивных технологических и природных растворах низкой активности. Использовали деионизированную воду, полученную на установке Millipore Simplicity. Электролитом служил раствор 0.01 моль/л аналитически чистого NaCl. Выбор рабочего диапазона pH при исследовании сорбции полностью определялся данными по растворимости сорбента [30, 32]. Рабочие растворы с концентрацией элемента 100 мг/л из ГСО готовили внесением в мерную колбу объемом 50 мл аликвоты 5 мл ГСО 7340-96 для Se(IV), ГСО 7834-2000 для Cr(VI), ГСО 9117-2008 для W(VI) и ГСО 7768-2000 для Mo(VI). Затем доводили раствор до метки дистиллированной водой при перемешивании. В стеклянный стакан объемом 200 мл вносили

67 мл 0.01 моль/л NaCl, 3 мл рабочего раствора с концентрацией определяемого элемента 100 мг/л. При скорости перемешивания на магнитной мешалке 500 1/мин в исследуемых растворах устанавливали pH добавлением раствора 0.1 моль/л HCl или 1.9%-ного аммиака с помощью pH-метра И-150 МИ. Отбирали 60 мл раствора для эксперимента. Остальной объем раствора использовали для определения начальной концентрации исследуемого аниона в растворе.

В экспериментах по статике сорбции в серию пластиковых герметичных контейнеров с винтовой пробкой вносили навески 50 мг $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}$ и аликвоты 60 мл исследуемого раствора. После перемешивания растворы с сорбентом выдерживали 21 сут для достижения равновесных значений сорбции. Затем растворы фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента”, в фильтрате определили массовую концентрацию одного из определяемых микроэлементов [Cr(VI), W(VI), Se(IV), Mo(VI)] методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ИСП–АЭС) на спектрометре Optima 8000 (Perkin Elmer). Затем измеряли равновесное значение pH исследуемых растворов.

Контроль стабильности физико-химического состояния анионов в растворе вели с помощью записи спектров поглощения и определения оптической плотности исследуемых растворов в области поглощения анионов на спектрофотометре UV-1900i (Shimadzu). Было экспериментально отмечено, что длительная выдержка рабочих растворов в пластиковых контейнерах на свету приводила к слабому изменению спектров поглощения анионов Cr(VI), W(VI). На рис. 1 показан пример спектров поглощения раствора вольфрамата натрия измеренных при разном времени экспозиции (t) в условиях естественного лабораторного освещения. Полосу поглощения при 300–325 нм относят к переносу заряда в цепочках W–O–W изополивольфрамат-иона(VI) и вместе с полосами при 220 и 264 нм отмечают в растворах как свидетельство образования декавольфрамат-аниона [34–36]. Низкая интенсивность этих полос поглощения при общей концентрации вольфрама в диапазоне 1–10 мкмоль/л говорит об отсутствии заметной доли изополивольфрамат-анионов в исследуемых рабочих растворах в диапазоне pH 6–11 [35–37]. Это согласуется с выводами работы [37] о том, что в водных растворах с концентрацией вольфрамата менее 30 мкмоль/л возможно присутствие только частиц состава HWO_4^- , H_2WO_4 , $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{4-}$. Учитывая полученные данные и сведения о влиянии внешнего светового облучения растворов вольфраматов на его химическое состояние, мы провели сорбционные эксперименты в двух сериях – при лабораторном освещении (на свету) и без доступа видимого света (в темноте). В случае незначимых (менее 10% измеряемой величины) различий в спектрах поглощения данные двух серий результаты измерения аналитической концентрации металла аниона объединяли в общую статистическую выборку.

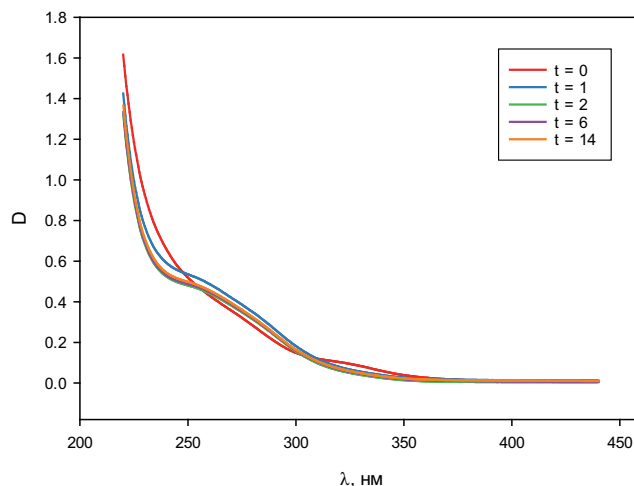


Рис. 1. Спектры поглощения раствора $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HCl}$, полученные в процессе хранения раствора на свету в воздушно-сухой атмосфере при разном времени экспозиции t (сут). pH 6.02, начальная концентрация W(VI) 1.0 ммоль/л, NaCl – 0.01 моль/л, температура 23°C, спектры сняты относительно дистиллированной воды.

Для установления закона распределения в экспериментах с переменной концентрацией аниона в растворе в серию пластиковых герметичных контейнеров с пробкой вносили объем $V = 60$ мл исследуемого раствора, содержащего отдельно анионы Cr(VI), W(VI), Se(IV), Mo(VI) с различной концентрацией при начальном pH раствора 5.0. Затем в контейнеры вносили навески $m = 50.0$ мг сорбента. Полученные суспензии раствора с сорбента выдерживали на свету/в темноте в течение 21 сут. Затем контейнеры вскрывали, растворы фильтровали через бумажный фильтр, определяли pH раствора и массовую концентрацию элемента аниона методом ИСП–АЭС. По результатам экспериментов вычисляли равновесную концентрацию аниона в растворе (C_{aq} , ммоль/л) и в сорбенте (C_s , ммоль/г), находили их отношение, соответствующее коэффициенту распределения K_d (мл/г) в условиях выполнения закона Генри (степень реализации сорбционной емкости близка к нулю):

$$K_d = C_s / C_{aq} \quad (1)$$

На рис. 2 приведены изотермы сорбции анионов в исследуемых растворах. В связи с сильным влиянием химической растворимости композитов в кислых средах мы ограничили диапазон изменения кислотности равновесными pH 6.5–7.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы использовали уравнение изотермы Лэнгмюра для монофункционального сорбента в виде

$$C_s = K_d \cdot C_{aq} / (1 + B \cdot C_{aq});$$

$$C_s / C_{aq} = K_d / (1 + B \cdot C_{aq}), \quad Q = K_d / B, \quad (2)$$

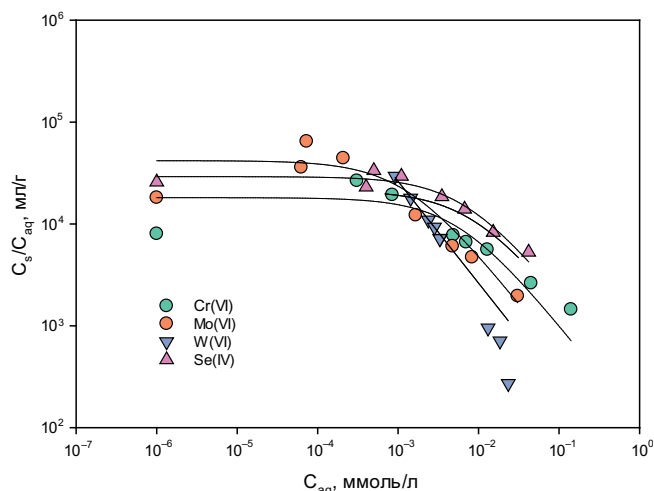


Рис. 2. Изотермы сорбции анионов композитом $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$, полученные при переменной концентрации аниона в растворе, уравнения (1), (2). Время экспозиции $t = 21$ сут. pH 6.5–9.05. 23°C. Посуда – стеклянные стаканы из темного стекла.

где B – параметр сорбционной специфичности (л/ммоль), связанный с сорбционной емкостью композита (Q , ммоль/г). Логарифмическая форма уравнения (2) позволяла оценить область концентрации отдельных анионов, отвечающих закону Генри (1) в условиях эксперимента. Как следует из данных рис. 2, эти условия выполняются, когда концентрация анионов в равновесном растворе менее 1–10 мкмоль/л, справедлива гипотеза о неизменной емкости сорбента в процессе эксперимента и можно вести речь о поверхностном комплексобразовании с участием оксида алюминия без учета его растворимости [38–40].

Влияние химического состава раствора на изменение равновесного состояния ионных и коллоидных частиц из анионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} мы оценивали с помощью программы HSC Chemistry 8. Из рассчитанных диаграмм ионных равновесий (рис. 4) следует, что в области химической устойчивости аморфного оксида алюминия

композита (pH > 5 [32]) основное участие в сорбции анионов и формировании общего коэффициента распределения (K_d) принимают частицы простого и протонированного анионов. Для W(VI) вклад в общий набор анионов вносят изополианионы состава $\text{HW}_{10}\text{O}_{21}^{5-}$, доминирующие в узком диапазоне pH 4.5–5.5. По другим данным, в выбранной области pH возможно присутствие частиц HWO_4^- , H_2WO_4 , $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{4-}$ [37].

Для моделирования сорбционных процессов мы использовали 2-рК модели поверхностного комплексобразования анионов. Это позволяло учесть весь состав сорбционных центров $\text{Al}-\text{O}^-$, $\text{Al}-\text{HO}^0$ и $\text{Al}-\text{OH}_2^+$ с участием молекул химически сорбированной воды [39–47] в предположении нерастворимого сорбента, неизменной структуры, степени заполнения и состава двойного электрического слоя поверхности композита. Изотермы сорбции аниона MO_n^{2-} (CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-}) с переменным pH формировали, используя следующие гетерогенные равновесия с образованием внешнесферного комплекса аниона:

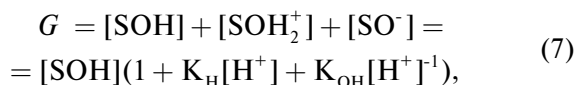
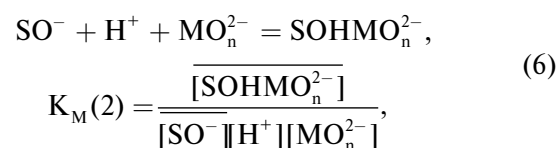
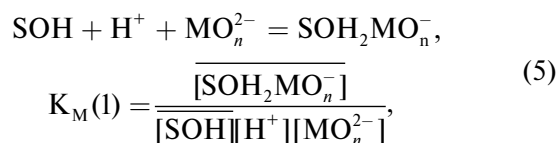
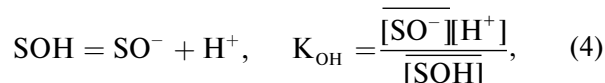
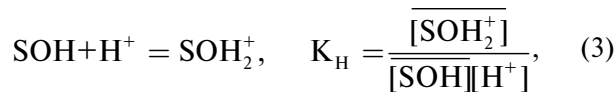


Таблица 1. Параметры модели (9) сорбции анионов композитом $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ по механизму поверхностного комплексобразования. Абсолютная погрешность коэффициентов <45% логарифмической величины. SEE – стандартная погрешность определения, F – отношение дисперсий. $\lg(K_H) = 6.9$, $\lg(K_{OH}) = -9.7$ [48, 49]

Анион	G^* ммоль/г	$\lg K_M(1)$ [л/ моль]	$\lg K_M(2)$ [л/ моль]	$\lg K_H$	$\lg K_{OH}$	F^*	$\lg K_1$ [л/моль]	$\lg K_{1,T}$ [л/ моль]	SEE*
CrO_4^{2-}	0.355	11.8	14.8	7.9	-12.0	5	6.9	6.50	0.31
MoO_4^{2-}	0.099	12.3	16.9	7.3	-13.8	40	4.5	3.70	0.13
WO_4^{2-}	0.077	11.5	14.5	6.0	-9.5	93	0.8	4.60	0.24
SeO_3^{2-}	0.290	15.5	13.3	9.9	-5.8	22	7.90	8.50	0.34
Уравнение регрессии $Y = b[0] + b[1]X$		$b[0] = 0.88 \pm 1.10$			$b[1] = 0.94 \pm 0.20$				1.28

Значком (*) отмечены абсолютные значения величин.

$$M^{tot} = [MO_n^{2-}] + [HMO_n^-] + [H_2MO_n^0];$$

$$[MO_n^{2-}](1 + K_1[H^+])$$

$$f_{MO4} = 1/(1 + K_1[H^+]),$$

$$f_{HM4} = K_1[H^+]/(1 + K_1[H^+]),$$

$$K_d = \frac{[SOH_2MO_4^-] + [SOHMO_4^{2-}]}{[MO_4^{2-}] + [HMO_4^-] + [H_2MO_4^0]} \approx$$

$$\approx \frac{[SOH_2MO_n^-] + [SOHMO_n^{2-}]}{[MO_n^{2-}] + [HMO_n^-]} =$$

$$= \frac{K_M(1)G[H^+] + K_M(2)K_{OH}G}{(1 + K_1[H^+])(1 + K_n[H^+] + K_{OH}[H^+]^{-1})}.$$

Здесь в квадратных скобках указаны молярные концентрации химических компонентов в растворе и в композите (черта сверху), $K_{H,OH}$ – константы протонирования и протолиза функциональных групп композита, $K_M(1,2)$ – константы поверхностного комплексообразования анионов, G – сорбционная емкость композита по аниону, K_1 – первая константа протонирования аниона в растворе электролита, M^{tot} – общая концентрация аниона в сорбционной системе, H^+ – концентрация водородных ионов в растворе, символы MO_n^{2-} , HMO_n^- означают состав анионов в растворе, $n = 4$ (Cr, Mo, W) или 3 (Se). Используя логарифмическую форму уравнения (9), мы оценили параметры модели сорбционного взаимодействия анионов с учетом реакции протонирования. Результаты оценки по методу наименьших квадратов приведены в табл. 1. Линии на рис. 3 у точек представляют собой регрессионные кривые, построенные по результатам моделирования.

Подтверждением правильности выбранной модели можно считать совпадение найденных

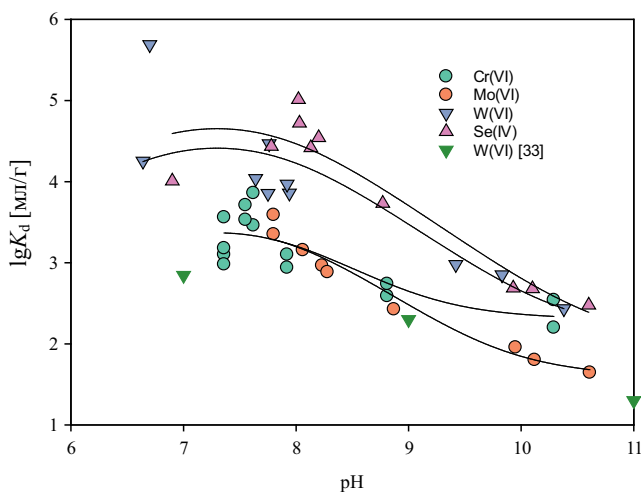


Рис. 3. Изотермы сорбции анионов композитом $Al_2O_3||C$, полученные на свету и в темноте при переменной концентрации ионов водорода в растворе. Время экспозиции $t = 21$ сут. $23^\circ C$. Посуда – пластиковые герметичные контейнеры.

из эксперимента (Y) и термодинамических (X) величин первой константы протонирования аниона K_1 по уравнениям (8), (9), рис. 5 и табл. 1.

Из данных табл. 1, 2 мы видим, что константы протонирования и протолиза функциональных групп композита с учетом статистической погрешности оценивания не одинаковы для сорбционных систем с разными по своей природе кислородными анионами. Как отмечено в работе [50], причиной этого может быть присутствие в сорбционной системе фонового электролита, конкурентная сорбция которого изменяет поверхностный потенциал сорбента. Вследствие этого адсорбция противоиона способна влиять на адсорбцию коионов, увеличивая адсорбцию за счет образования ионных пар [50]. При этом вычисленные средние значения констант протонирования и протолиза для анионов с литературными данными для кристаллической $\gamma-Al_2O_3$ различаются в значительно меньшей степени (табл. 2).

Таблица 2. Сравнение кислотно-основных параметров модели (9) сорбции анионов композитом $Al_2O_3||C$ по механизму поверхностного комплексообразования. SEE – стандартная погрешность определения

Оценка по (9)	Среднее	SEE	$\gamma-Al_2O_3$ [48, 49]
$lg(K_H)$	8.0	1.3	6.9
$lg(K_{OH})$	-10.7	3.9	-9.7

Приведенные выше результаты позволяют заключить, что выбранное в экспериментах время экспозиции обеспечивает установление сорбционного равновесия в системе и модель (9) адекватна полученным экспериментальным данным. Влияние степени освещенности раствора на состояние ионов в первом приближении можно не учитывать. Результаты моделирования говорят о том, что механизм сорбционного взаимодействия анионов с сорбционными центрами композита осуществляется при участии протона в виде протонированного аниона (рис. 6). Это взаимодействие определяется соотношением кислотно-основных свойств центра и аниона (рис. 6, 7). На нейтральных центрах $\{-SOH^0\}$ константы поверхностного комплексообразования анионов возрастают по мере ослабления силы кислоты сорбируемого аниона и увеличения константы протонирования аниона K_1 (рис. 6). На основных центрах $\{-SO^-\}$ наблюдается противоположная картина: наибольшее сродство к центру проявляют анионы с наименьшей константой протонирования аниона K_1 , т.е. анионы более сильных кислот: MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} .

Одним из показателей коллоидно-химической активности частиц композита, характеризующих его кислотно-основные свойства, служит величина поверхностного заряда частиц и ее изменение с pH. Поверхностный заряд для всех кристаллических форм оксида алюминия изменяется с pH единообразно [44, 46]: ниже pH изоэлектрической точки ($\alpha-Al_2O_3$ 8.4–9.4, $\gamma-Al_2O_3$ 7.8–9.7) наблюдается компенсация

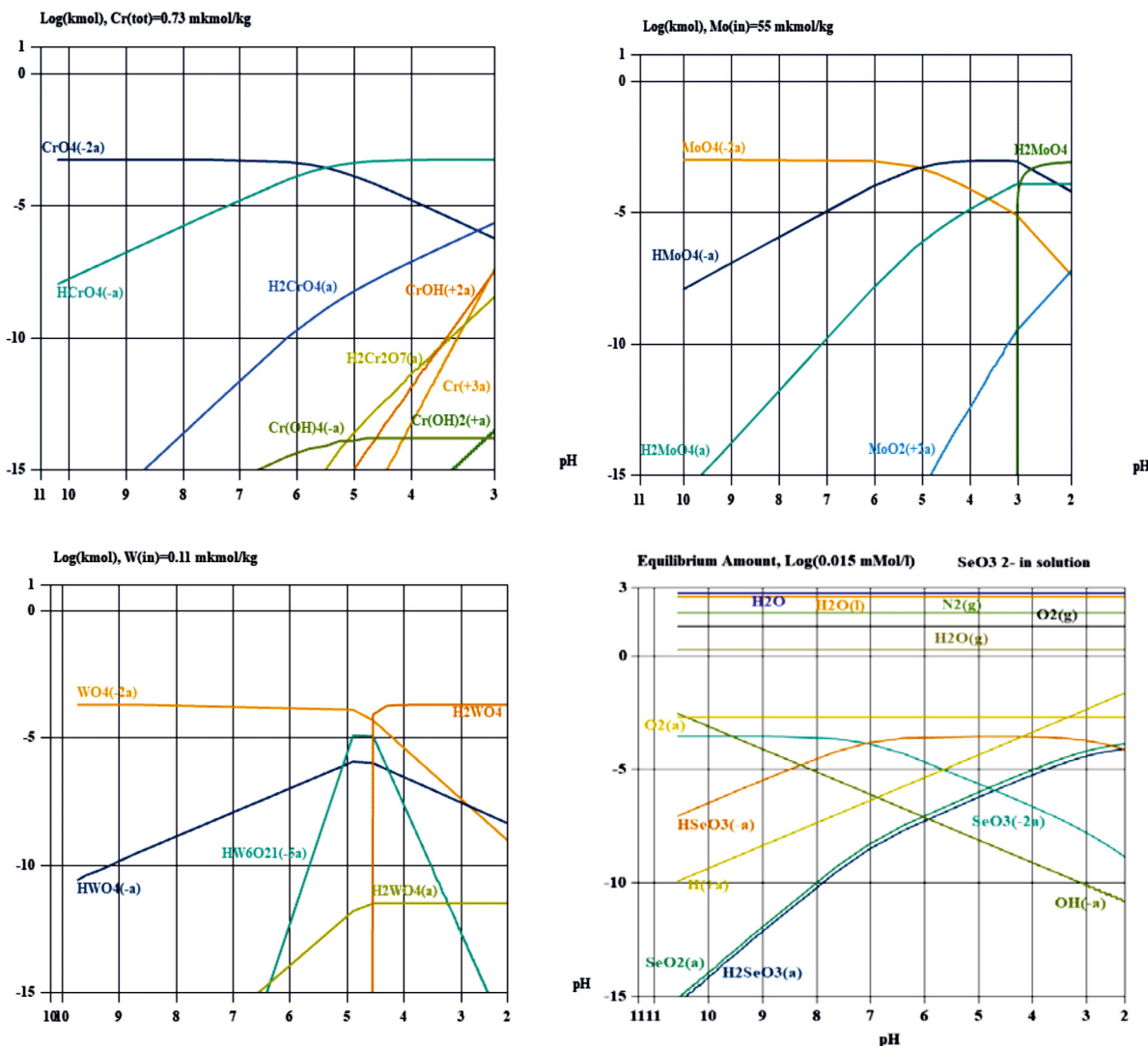


Рис. 4. Результаты моделирования термодинамических равновесий в исследуемых растворах анионов (программа HSC Chemistry 8). Оси абсцисс – pH, ось ординат – $\lg(A)$, где A – равновесная концентрация простых кислородных анионов Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) в растворе, мкмоль/кг. Равновесные концентрации в сорбционных экспериментах составляли (мкмоль/л): Cr(VI) 0.1–10, Mo(VI) 10–60, W(VI) 0.1–10, Se(IV) 0.01–1.0. Температура 23°C.

поверхностного заряда за счет адсорбции протонов, и эти процессы сопровождаются началом растворения поверхности оксида алюминия [30, 39, 40]. На рис. 7 приведены изотермы зависимости ζ -потенциала частиц композита от pH раствора электролита, полученные для различного времени экспозиции суспензии. Видно, что время контакта раствор–сорбент играет существенную роль как в величине электрокинетического потенциала, так и зависимости его от pH. Из данных рис. 7 следует, что процессы установления гетерогенных равновесий с участием поверхности композита завершаются на 21-е сутки, и ζ -потенциал приближается к нулю в области pH преобладания нейтральных сорбционных центров $\text{Al}-\text{OH}^0$.

В целом полученные результаты показывают высокое сорбционное сродство композита ко всей группе исследуемых анионов. Наибольшее значение K_d

обнаружено для анионов Se(IV) и W(VI) (рис. 2, 3). Область сорбции Генри для этих анионов находится при концентрациях менее 1 мкмоль/л. Особое поведение W(VI) проявляется в стремлении к образованию анионов изополикислот даже при предельно низких концентрациях. Это способствует увеличению коэффициента распределения W(VI) в области pH 5–6 (рис. 2), а также росту времени, необходимого для установления зарядового и сорбционного равновесия в системе. При сравнении величины K_d для сорбции W(VI) исследуемым композитом с данными для кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33] видно, что композит проявляет на порядок большее сорбционное сродство к анионам MO_n^{2-} (CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-}). Таким образом, данный композит можно отнести к сорбентам коллективного действия, способным эффективно концентрировать из разбавленных растворов как катионы d -, f -элементов [13, 32], так и кислородные анионы d -элементов.

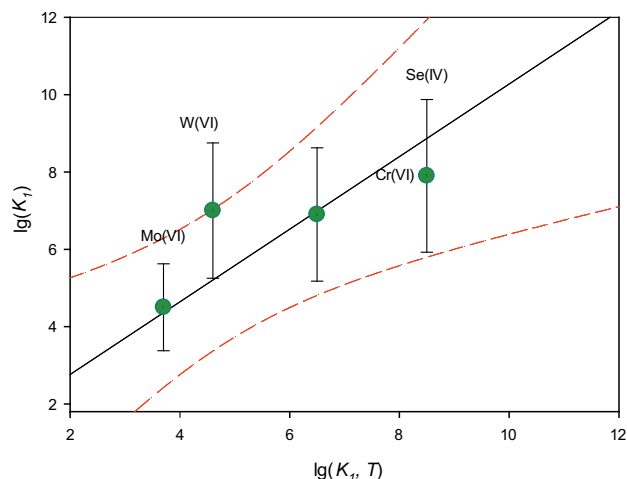


Рис. 5. Сравнение найденных по уравнению (9) констант протонирования (8) кислородных анионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} K_1 с термодинамическими величинами первой константы протонирования аниона $K_{1,T}$ [51]. Темная линия — уравнение регрессии, пунктир — границы 90%-ного доверительного интервала.

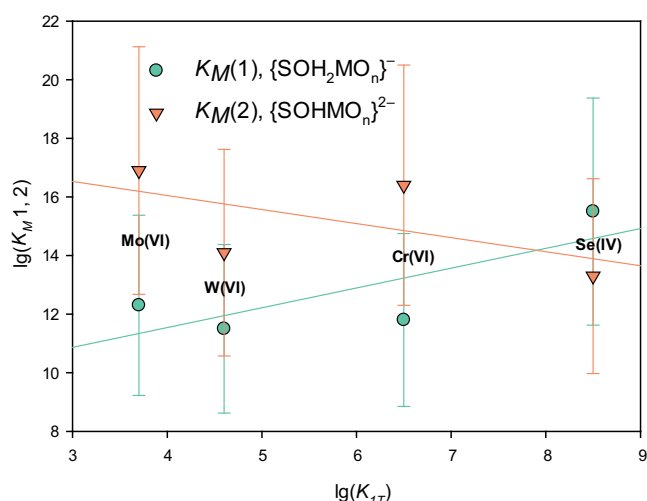


Рис. 6. Соотношение кислотно-основных свойств сорбционных центров ($-\text{SOH}^0$), ($-\text{SO}^-$) композита $K_M(1,2)$ и константы протонирования аниона K_1 .

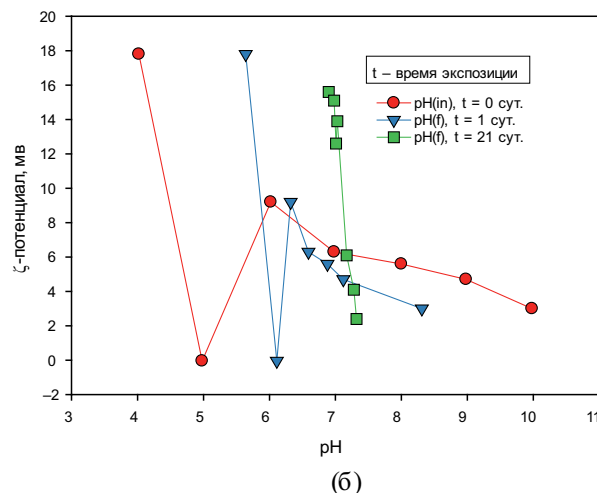
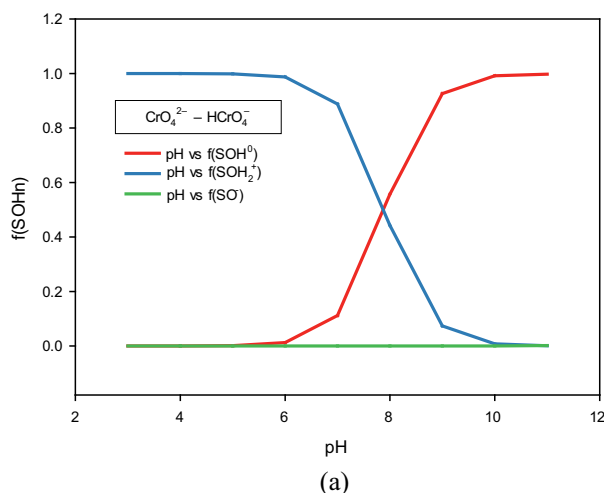


Рис. 7. а — Пример соотношения кислотно-основных центров ($-\text{SOHn}$) композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ в зависимости от pH по результатам моделирования сорбции анионов CrO_4^{2-} с концентрацией 0.1–10 ммоль/л, $t = 21$ сут. б — Зависимость ζ -потенциала суспензии композит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ —раствор NaCl от pH при 23°C. pH(in) — начальный pH раствора, pH(f) — pH раствора к времени t.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по планам бюджетных тем 124020600007-8 и FUWF-2024-0012.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин Л.Н., Гумеров М.Ф., Ефимов А.А., Краснопевров В.М., Леонтьев Г.Г., Мельников В.А. // Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике. Сб. статей / Под ред. Л.Н. Москвина. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 264.
2. Marty N.C.M., Grangeon S., Elkaïm E., Tournassat Ch., Fauchet C., Claret F. // Sci. Rep. 2018. Vol. 8. P. 7943.
3. Zhang H., Wang J., Wu W., Luo M., Hua R., Zhou Zh., Ling H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2024. Vol. 333. P. 2273.
4. Tárkányi F., Hermanne A., Ignatyuk A.V., Ditrói F., Takács S., Capote Noy R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2024. Vol. 333. P. 717.
5. Koutsospyros A., Braidia W., Christodoulatos C., Dermatas D., Strigul N. // J. Hazard. Mater. 2006. Vol. 136. P. 1.

6. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А., Бойчинова Е.С., Малофеев Г.Н. // Неорганические сорбенты: Сб. статей / Под ред. М.М. Сенявина. М.: Наука, 1981. 271 с.
7. Зелинский Н.Д., Садилов В.С. Уголь, как средство борьбы с удушающими и ядовитыми газами: Экспериментальное исследование 1915–1916 гг. М.: АН СССР, 1941. 131 с.
8. Wei X., Huang T., Yang J.H., Zhang N., Wang Y., Zhou Z.W. // J. Hazard. Mater. 2017. Vol. 335. P. 28.
9. Erto A., Giraldo L., Lancia A., Moreno-Pirajan J.C. // Water Air Soil Pollut. 2013. Vol. 224. P. 1531.
10. Abdel Salam O.E., Reiad N.A., ElShafei M.M. // J. Adv. Res. 2011. Vol. 2. P. 297.
11. Salam M.A. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 10. P. 677–688.
12. Yamaguchi D., Furukawa K., Takasuga M., Watanabe K. // Sci. Rep. 2014. Vol. 4. P. 6053.
13. Krasil'nikov V.N., Linnikov O.D., Gyrdasova O.I., Rodina I.V., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. // Solid State Sci. 2020. Vol. 108. ID 106429.
14. Elgazzar A.H., Mahmoud M.S.A., El Sayed A.A., Saad E.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 326. P. 1733–1748.
15. Benjamin M.M., Bloom N.S. // Adsorption from Aqueous Solutions / Ed. P.H. Tewari. New York: Plenum, 1981. P. 41.
16. Bhutani M.M., Mitra A.K., Kumari R. // Microchim. Acta. 1992. Vol. 107. P. 19.
17. Yu T., Liu B., Liu J. // J. Anal. Test. 2017. Vol. 1. P. 2.
18. Hou Z., Shi K., Wang X., Ye Y., Guo Zh., Wangsu W. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 25.
19. Fan Q., Li P., Pan D. // Interface Sci. Technol. 2020. Vol. 29. P. 1.
20. Kumar E., Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M. // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 241. P. 443.
21. Кулемин В.В., Красавина Е.П., Горбачева М.П., Румер И.А., Бессонов А.А., Крапунин В.Б., Кулюхин С.А. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 5. С. 484.
22. Islam M.A., Morton D.W., Johnson B.B., Pramanik B.K., Mainali B., Angove M.J. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. Vol. 6. P. 6853.
23. Poursani A.S., Nilchi A., Hassani A.H., Shariat M., Nouri J. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 12. P. 2003.
24. Tabesh S., Davar F., Loghman-Estarki M.R. // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 730. P. 441.
25. Yu J., Bai H., Wang J., Li Z., Jiao C., Liu Q., Zhanga M., Liu L. // New J. Chem. 2013. Vol. 37. P. 366.
26. Huang S., Pang H., Li L., Jiang S., Wen T., Zhuang L., Hu B., Wang X. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 353. P. 157.
27. Yang W., Tang Q., Wei J., Ran Y., Chai L., Wang H. // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 396. P. 215.
28. Chen H., Luo J., Wang X., Liang X., Zhao Y., Yang C., Baikenov M.I., Su X. // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. Vol. 255. P. 69.
29. Yao W., Wang X., Liang Y., Yu S., Gu P., Sun Y., Xu C., Chen J., Hayat T., Alsaedi A., Wang X. // Chem. Eng. 2018. Vol. 332. P. 775–786.
30. Krasil'nikov V.N., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Volkov I.V., Khlebnikov A.N., Tyutyunnik A.P., Tarakina N.V. // Inorg. Chem. Commun. 2022. Vol. 138. ID 109313.
31. Поляков Е.В., Красильников В.Н., Волков И.В. Патент RU 2774876 С1, приоритет от 12.08.2021. Оpubл. 23.06.2022 // Б.И. 2022. № 18.
32. Поляков Е.В., Волков И.В., Красильников В.Н., Иошин А.А. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 1. С. 70.
33. Khalid M., Mushtaq A., Iqbal M.Z. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 2. P. 283.
34. Kantcheva M., Koz C. // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 6074.
35. Chemseddine A., Sanchez C., Livage J., Launay J.P., Fournieric M. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23. N 17. P. 2609.
36. Пойманова Е.Ю., Розанцев Г.М., Белоусова Е.Е., Чунтук Е.С. // Вісн. Донецьк. нац. унів. Сер. А: Природн. науки. 2014. Т. 2. С. 126.
37. Загальская Е.Ю., Розанцев Г.М., Радио С.В. // Наук. праці ДонНТУ. Сер.: Хімія і хім. технологія. 2010. Т. 14. С. 40.
38. Goldberg S. // Soil Sci. 2010. Vol. 175. № 3. P. 105.
39. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 63. № 3. P. 480.
40. Davis J.A., Leckie J.O. // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 67. N 1. P. 90.
41. Zhang L., Li Y., Guo H., Zhang H., Zhang N., Hayat T., Sun Y. // Environ. Pollut. 2019. Vol. 248. P. 332.
42. Bolt G.H., De Beodt M.F., Hayes M.H.B., McBride M.B. Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface. Ghent: Springer Science + Business Media, 1991. 602 p.
43. Marmier N., Dumonceau J., Fromage F. // J. Contam. Hydrol. 1997. Vol. 26. P. 159–167.
44. Huang Sh., Pang H., Li L., Jiang Sh., Wang X. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 353. P. 157.
45. Tan X., Ren X., Li J., Wang X. // Surfaces. RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 19551.
46. Kasprzyk-Hordern B. // Adv. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 110. P. 19.
47. Yiaccoumi S., Tien Ch. Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions. Models, Algorithms, and Applications. New York: Springer Science + Business Media, 1995. 221 p.
48. Missana T., Garcia-Gutierrez M. // Phys. Chem. Earth. 2007. Vol. 32. P. 559.
49. Mayordomo N., Alonso U., Missana T. // Appl. Geochem. 2019. Vol. 100. P. 121.

50. *Tewari P.H.* Proc. Symp. on Adsorption from Aqueous Solutions. Meet. of the Am. Chem. Soc., Division of Colloid and Surface Chemistry (Houston, Texas). New York: Plenum, 1980. 248 p.
51. *Kotrly S., Sucha L.* Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Chichester: Horwood, 1985. 252 p.

Sorption Statics of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) Oxygen Anions by Nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ Composite

E. V. Polyakov*, V. N. Krasilnikov, I. V. Volkov, and A. A. Ioshin

*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620108, 91 Pervomayskaya st., Ekaterinburg, Russia.*

**e-mail: polyakov@ihim.uran.ru*

Received June 20, 2024; revised June 20, 2024; accepted August 12, 2024

By the methods of thermodynamic modeling, sorption diagnostics, analysis of particle zeta-potential, and UV-Vis spectrometry the equilibrium conditions of sorption interaction of CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} oxygen anions in the region of chemical stability of $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ composite have been analyzed. The anion sorption isotherms are shown to follow the Langmuir model for a monoenergetic sorbent. The Henry region is observed at concentrations less than 1 $\mu\text{mol/L}$. According to the established mechanism of surface complexation, the value of anions protonation constant (K_1) in the investigated pH range determines the sorption activity of the composite to these anions. This explains the correlation found between the ratio of parameters of acid–base sites $\{\text{Al}-\text{O}^-\}$, $\{\text{Al}-\text{HO}^0\}$, and $\{\text{Al}-\text{OH}_2^+\}$ of composite $K_M(1,2)$ and the protonation constant of anion K_1 . It is shown that the $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ composite exhibits the properties of collective action sorbent, concentrating from dilute solutions both cations of d -, f -elements and oxygen anions of d -elements with the value of $\log K_d [\text{mL/g}] > 4$.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$, composite, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} anions, sorption statics, acid–base properties, surface complexation

УДК: 66.061.35

ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЮТЕЦИЯ-177 ИЗ ОБЛУЧЕННОЙ ИТТЕРБИЕВОЙ МИШЕНИ

© 2024 г. Е. В. Амбул^{a, *}, Н. Д. Голецкий^{a, b, **}, А. А. Наумов^{a, b}, Е. А. Пузиков^a, М. В. Мамчич^a, Е. О. Загладкин^a, Н. А. Дедов^a, Н. А. Семенова^a, С. А. Родионов^a, Н. В. Ковалев^a, А. М. Прокошин^a, И. А. Ушаков^a, В. В. Зукау^a

^aРадиевый институт им. В.Г. Хлопина, 197022, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

^aНациональный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 30

*e-mail: ambyllisa@khlopin.ru,

** e-mail: goletsky@khlopin.ru

Получена 19.04.2024, после доработки 21.07.2024, принята к публикации 22.07.2024

Приведены результаты экспериментальной проверки комплексной технологии выделения ^{177}Lu из облученной иттербиевой мишени массой 1 г. Описаны основные узлы экспериментальной установки, смонтированной в исследовательской “горячей” камере: экстракционного разделения лютеция и иттербия, упаривания, концентрирования и хроматографической очистки ^{177}Lu . Подтверждена возможность получения фармсубстанции “лютеций-177 трихлорид без носителя”, соответствующей требованиям Европейской фармакопеи.

Ключевые слова: экстракция, хроматография, лютеций-177, иттербий-176, моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, Isopar M, ТВЭКС LN2, ТВЭКС DGA

DOI: 10.31857/S0033831124050106

ВВЕДЕНИЕ

^{177}Lu относится к числу наиболее перспективных β -излучающих радионуклидов для лечения ряда онкологических заболеваний: рака предстательной железы, нейроэндокринных опухолей, рака легких и др. [1]. ^{177}Lu обладает оптимальными ядерно-физическими характеристиками: период полураспада $T_{1/2} = 6.7$ сут, максимальная энергия β -частиц 0.5 МэВ, мягкое γ -излучение: $E_\gamma = 113$ (6.4%) и 208 кэВ (11%) [2, 3]. Это позволяет уничтожить опухоли размером 1–3 мм и отслеживать миграцию препарата в организме.

Основным способом получения ^{177}Lu высокой удельной активности является облучение миллиграммовых иттербиевых мишеней (до 1 г) в высокопоточных исследовательских реакторах [4]. Для получения лютеция в низкочастотном реакторе требуется перерабатывать облученные мишени из ^{176}Yb с массой, многократно превышающей массы мишеней, облучаемых в реакторах с высоким потоком нейтронов. При этом содержание даже десятых долей мас% стабильных изотопов лютеция в мишени ^{176}Yb способно привести к существенному снижению удельной активности итогового ^{177}Lu [5].

Разделение Lu и Yb является сложной задачей, поскольку оба элемента близки по своим физико-химическим свойствам. Для выделения ^{177}Lu

из облученного иттербия на практике используют хроматографические, экстракционные, электрохимические и сублимационные методы.

Известны методы получения ^{177}Lu при помощи электрохимических методов с восстановлением иттербия из ацетатных растворов амальгамой натрия [6]. Такой подход может в принципе быть реализован для пары Lu/Yb в силу особенности строения электронных оболочек иттербия, обуславливающей его способность восстанавливаться до двухвалентного состояния в отличие от лютеция, для которого такое восстановление нехарактерно. Процесс разделения основан на восстановлении иттербия до двухвалентного состояния и далее до металла с образованием амальгамы иттербия [7, 8].

Увеличения эффективности разделения иттербия и лютеция можно достичь, используя существенную разницу в физико-химических свойствах их твердых соединений, а именно используя разницу в температурах сублимации и термической устойчивости их галогенидов. Это следует из результатов работы [9], однако данный способ не применялся для разделения иттербия и лютеция. В качестве таких соединений могут выступать LuI_3 и YbI_3 : из смеси иодидов иттербий может быть удален практически нацело возгонкой в вакууме при относительно невысоких температурах (~400–600°C). Синтез иодидов РЗЭ

технически сложно реализуем в условиях горячей камеры, а облучение заранее подготовленных иодидов будет явно осложнено как активируемостью иода, так и термическим разложением иодидов в процессе облучения в ядерном реакторе.

Известен способ разделения иттербия и лютеция для производства ^{177}Lu без носителя путем испарения металлического иттербия мишени при температуре 700–800°C в высоком вакууме (5×10^{-5} мбар) [10]. В заявленном способе эффективность отделения ^{177}Lu от иттербия составляет около 90%.

Выделение ^{177}Lu из облученного иттербия хроматографическими методами проводят, как правило, с использованием катионообменных смол и растворов веществ, образующих комплексные соединения с данными элементами. Например, в НИИАР [11, 12] и ITM Isotopen Technologien München AG [13] для выделения ^{177}Lu используют методы ионообменной хроматографии с комплексонами. Хроматографическое разделение обычно применяют для получения химически чистого ^{177}Lu , полученного из иттербиевой мишени массой до нескольких граммов, однако такой процесс является малопроизводительным [14, 15].

Задачи разделения близких по химическим свойствам элементов, например, РЗЭ, решаются также экстракционным методом. В промышленности для этих целей в последнее время используют фосфорорганические кислоты, такие как Р507 (моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты) [16, 17], Суанех 272 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота) [18], Д2ЭГФК (ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота) [19]. Известно также, что при разделении Lu/Yb смесями экстрагентов Суанех 272 и Р507 проявляется синергетический эффект, однако смесь имеет более низкую емкость по извлекаемому элементу, а также требует для применения азотную кислоту с низкой концентрацией, не обеспечивающей эффективное вскрытие мишени [20, 21, 22]. В технологии разделения редкоземельных элементов экстрагент Р507 признан более эффективным для разделения тяжелых РЗЭ, чем классический экстрагент подобного класса Д2ЭГФК [23]. Коэффициент разделения пары Lu/Yb из растворов азотной кислоты Д2ЭГФК несколько выше и составляет около 2 против 1.5 для Р507 [17]. Однако в технологическом плане экстрагент на основе Р507 можно регенерировать содовой промывкой в отличие от Д2ЭГФК, где образуется устойчивая эмульсия. С другой стороны, коэффициенты распределения Lu и Yb для Д2ЭГФК слишком высокие, поэтому для проведения полупротивоточного процесса отделения Lu от Yb потребуются существенное разбавление Д2ЭГФК инертным разбавителем, что приведет к снижению емкости экстрагента и увеличению числа экстракционных ступеней на разделение.

Экстракционные системы Р507 и Суанех 272 были исследованы ранее [24, 25]. Был сделан выбор в пользу Р507 в качестве экстрагента, поскольку он обладает приемлемыми коэффициентами распределения и разделения Lu/Yb ($\beta_{\text{Lu/Yb}} = 1.4\text{--}1.6$), а также необходимой емкостью экстрагента при экстракции в разбавителях Isopar M и *m*-нитробензотрифториде (Ф3) из азотнокислых сред. По результатам лабораторных данных было проведено математическое описание экстракции и были рассчитаны значения концентрационных констант равновесия и параметры влияния разбавителя. Было разработано программное обеспечение, позволяющее оценить влияние параметров процесса (состава фаз, соотношения потоков и числа ступеней) на полупротивоточное экстракционное разделение лютеция и иттербия. Продемонстрировано совпадение расчетных и экспериментальных данных в пределах 10% по времени извлечения и концентрациям компонентов в реэкстрактах лютеция и иттербия для малонасыщенных систем, при испытаниях на облученной иттербиевой мишени с массой 500 мг ^{176}Yb и концентрации в исходном растворе 17.2 г/л ^{176}Yb [26]. В результате комплекса исследований была выбрана экстракционная система 10% Р507–Isopar M–2 моль/л азотная кислота.

Применение полупротивоточного экстракционного метода разделения не ограничивается только мишенями облученного $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ массой 500 мг по металлу. Исследования показали, что метод также эффективен для переработки массивных иттербиевых мишеней (до 20 г): из модельного раствора (98 г/л Yb), полученного из облученной иттербиевой мишени (20 г облученного $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ по металлу), за 18.5 ч была достигнута очистка ^{177}Lu от ^{176}Yb в 20 раз с химическим выходом 92% ^{177}Lu .

Одним методом выделения ^{177}Lu невозможно получить препарат, соответствующий стандартам Европейской фармакопеи. Поэтому целесообразно применять экспрессные и высокопроизводительные методы, например, метод жидкостной экстракции для очистки ^{177}Lu от основной массы иттербия на начальном этапе [27] и хроматографические методы для последующей доочистки [28, 29]. Использование хроматографии на конечной стадии позволит обеспечить очистку ^{177}Lu от примесей макрокompонента, продуктов радиоактивного распада и др. до соответствия требованиям Европейской фармакопеи.

Цель настоящей работы – разработка и проверка технологической схемы выделения ^{177}Lu при переработке облученного $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ (1 г в пересчете на массу металла).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокообогащенный оксид иттербия (содержание ^{176}Yb 99.59%) производства

комбината “Электрохимприбор”; азотную кислоту марки ос.ч. и 69%-ную азотную кислоту для анализа следов металлов; 37%-ную соляную кислоту для анализа следов металлов; деионизированную воду при экстракционном разделении ^{177}Lu от Yb; апиrogenную воду на хроматографическом цикле очистки препарата ^{177}Lu для обеспечения требований по содержанию пирогенных веществ; цитрат аммония марки ч.д.а.; P507 (моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты) производства фирмы Luoyang Zhongda Chemical Co с чистотой не менее 99%; Isopar M (изопарафин фракции C_{13} – C_{14}) производства Exxon Mobil химической чистоты 99%; колонки фирмы Omnifit, заполненные ТВЭКами DGA-Normal Resin с размером частиц 50–100 мкм и LN2-Resin с размером частиц 20–50 мкм, производства фирмы TrisKem; катионообменный картридж Chromafix PS-H+ объемом 0.8 мл производства фирмы Macherey-Nagel, содержащий сильноокислый катионообменник на основе стирол-дивинилбензольного полимера с ионогенной сульфогруппой с обменной емкостью 2.9 мг-экв/г.

Содержание металлов в пробах определяли методом ICP OES на приборе Varian 725, погрешность определения 15%. Активность изотопов ^{177}Lu и ^{175}Yb определяли по γ -спектрам с использованием спектрометра фирмы Canberra с детектором из высокочистого германия GC1018 и многоканальным анализатором DSA-1000, погрешность определения 10%.

Ядерно-физическое моделирование проводили с использованием программного средства (ПС) Serpent [30]. ПС Serpent является многоцелевым кодом трехмерного переноса частиц, реализующим метод Монте-Карло с использованием непрерывных по энергиям библиотек, разработанный в VTT Technical Research Center of Finland, Ltd. В расчетах использовались библиотеки ENDF/B-VII.1.

Вскрытие ампул с облученным оксидом иттербия проводили на разработанном устройстве вскрытия путем их раздавливания. Прием боя кварцевых

ампул и мишенного вещества осуществляли в круглодонную термостойкую колбу объемом 250 мл, которая плотно стыковалась с устройством вскрытия в целях предотвращения аэрозольного уноса целевого продукта. Растворение содержимого ампул проводили в 2 моль/л HNO_3 при 80°C на колбонагревателе в течение 1.5 ч.

После анализа полученный азотнокислый раствор подавали на полупротивоточное экстракционное разделение ^{177}Lu и Yb по принципиальной технологической схеме, показанной на рис. 1.

Внешний вид экстракционного узла представлен на рис. 2.

Испытания проводили на шести двенадцатиступенчатых малогабаритных центробежных экстракторах МЦЭ-45-12П производства НПО “ТехПро Групп”. Общее число ступеней – 72. Ступени центробежного экстрактора термостатировали при 30°C подачей теплообменника (вода) в картер экстрактора. Согласно технологической схеме (рис. 1), разделительный блок Lu и Yb состоял из 67 полупротивоточных ступеней с подвижной легкой фазой (рабочий объем ступеней: неподвижная водная фаза – 30 мл, подвижная органическая фаза – 15 мл). Блок реэкстракции ^{177}Lu и Yb состоял из пяти противоточных ступеней (рабочий объем ступеней: подвижная водная фаза – 15 мл, неподвижная органическая фаза – 15 мл) от центробежного экстрактора МЦЭ-30-12 [31]. Подготовка разделительного блока состояла в последовательном заполнении ступеней промывным раствором (1) (2 моль/л HNO_3), блока реэкстракции реэкстрагентом (4) (5.2 моль/л HNO_3) и промывным раствором (1). При отключении подачи промывного раствора (1) на разделительный блок в него подавали экстрагент (2) (10% P507 в Isopar M). После заполнения всех экстракционных ступеней водной и органической фазами их подачу отключали, и в первую ступень разделительного блока начинали подавать исходный раствор ^{177}Lu и Yb, который последовательно вытеснял из ступеней промывные



Рис. 1. Принципиальная технологическая схема экстракционного выделения ^{177}Lu .



Рис. 2. Размещение экстракционного узла.

растворы. После заполнения первых четырех ступеней исходным раствором объемом 120 мл включали подачу экстрагента (2), реэкстрагента (4) и промывки экстрагента (1).

Полученный реэкстракт ^{177}Lu направляли в циркуляционный выпарной аппарат с выносной греющей камерой с рабочим объемом 140 мл. Упаренный реэкстракт ^{177}Lu отправляли на операцию сорбционного концентрирования на колонке, заполненной смолой DGA-Normal Resin (колонка 1), и десорбировали раствором 0.1 моль/л цитрата аммония [32, 33].

После сорбционного концентрирования десорбат корректировали по кислотности до 1.33 моль/л HNO_3 и подавали на цикл хроматографической очистки, состоящий из трех основных колонок (колонки 2, 4 и 5), заполненных смолой LN2 Resin, и одной промежуточной колонки концентрирования (колонка 3), заполненной смолой DGA-Normal Resin [34]. Все колонки были предварительно уравновешены 4 моль/л HNO_3 . Первым с колонок смывали Yb раствором азотной кислоты 1.35 моль/л, затем элюировали ^{177}Lu 4 моль/л HNO_3 . Элюат ^{177}Lu с последней колонки разделения упаривали под ИК лампой и корректировали по кислотности (2 моль/л) (рис. 3).

Для достижения химической чистоты проводили финальную очистку раствора ^{177}Lu с использованием катионообменного картриджа Chromafix PS-H+ (колонка 6), размещенном в отдельном герметичном и чистом радиационно-защитном боксе. Раствор подавали в картридж с помощью перистальтического насоса со скоростью 0.2 мл/мин, далее в картридж подавали 15 мл 5 моль/л HNO_3 , на выходе из колонки элюат собирали пофракционно. Проанализированные фракции, содержащие ^{177}Lu , объединяли и упаривали под ИК лампой в кварцевой посуде. Сухой остаток растворяли в концентрированной HCl для перевода ^{177}Lu в хлоридную форму, снова упаривали под ИК лампой и растворяли в 0.04 моль/л HCl . Конечный продукт — препарат ^{177}Lu — фасовали в стерильную стеклянную вials.

Методом нейтронно-активационного анализа (НАА) определяли удельную активность выделенного препарата ^{177}Lu и содержание ^{175}Lu и ^{176}Lu . Метод НАА основан на измерении γ -активности радионуклидов, образующихся из стабильных нуклидов определяемых элементов при активации проб в потоке тепловых нейтронов. Интенсивность γ -излучения пропорциональна массе определяемого элемента, что позволяет проводить количественный анализ относительным методом путем сравнения активностей в пробе и образце сравнения. Эталон, образец и холостую пробу количественно наносили на фильтровальную бумагу и сушили под ИК лампой. Пробы запаивали в полиэтиленовую пленку и облучали нейтронами флюенсом 2.4×10^{16} нейтр/см² (время облучения 11 мин, время «охлаждения» проб 15 мин). Для определения ^{175}Lu каждую пробу измеряли в течении 1 ч на полупроводниковом γ -спектрометре GX2018 по линии 88.3 кэВ (^{176m}Lu). После измерения проб их дополнительно упаковывали в алюминиевую фольгу и облучали до флюенса 1.2×10^{18} нейтр/см² для определения ^{176}Lu по линии 208 кэВ (^{177}Lu).

Радиохимическую чистоту (РХЧ) ^{177}Lu в растворе определяли с использованием хроматографических полосок ITLC-SGGlass и сцинтилляционно-сканирующего счетчика СУ-05П.

Долю связывания препарата ^{177}Lu молекулой-предшественником с хелатирующей группой DOTA-PSMA-617 определяли методом тонкослойной хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием хроматографа жидкостного высокого давления Agilent Technologies 1260 Infinity с проточным γ -детектором Raytest Gabi Star.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для испытаний была разработана технологическая схема (рис. 3) выделения ^{177}Lu из облученной иттербиевой мишени.

Облучение в реакторе

Облучение иттербиевой мишени проводили в реакторе ИРТ-Т в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (ТПУ). С целью оценки необходимого количества облучаемого оксида иттербия, наработки активности целевого ^{177}Lu и примесного изотопа ^{175}Yb с учетом транспортировки из Томска в Гатчину, времени переработки в научно-экспериментальном комплексе Радиового института, транспортировки выделенного препарата ^{177}Lu для проведения синтеза РФПЛ в Ульяновском государственном университете проводили предварительное ядерно-физическое моделирование. Моделирование проводили с использованием известного многогруппового энергетического распределения нейтронов

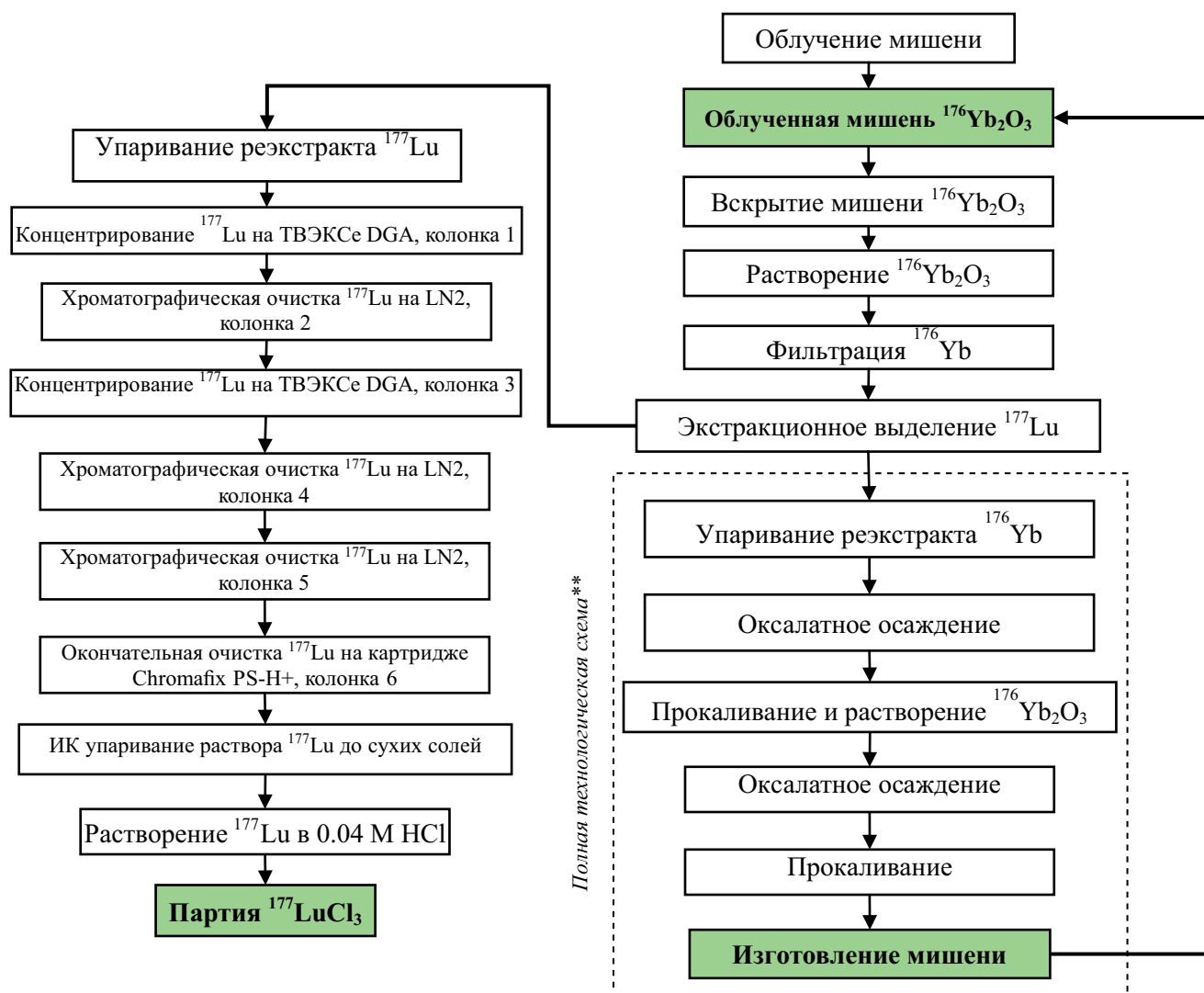


Рис. 3. Технологическая схема выделения ^{177}Lu из облученной иттербиевой мишени.

**В схеме представлено предложение по регенерации иттербия в новую мишень.

реактора ИРТ-Т, канала ЦЭК-2. Расчеты моделировали облучение мишени в реакторе в течение 103 ч, что соответствовало штатному режиму облучения ядерного реактора.

Ядерно-физическая модель представляет из себя ячейку с материалом облучаемой мишени и источник с заданным энергетическим распределением нейтронов вокруг ячейки. Изотопный состав Yb в облучаемой мишени был задан в соответствии с ее паспортом (табл. 1).

В модели мощность источника корректировали в соответствии с исходными данными (табл. 2).

В расчетах ядерно-физического моделирования и в эксперименте по облучению использовали две мишени, содержащие по 500 мг иттербия. Мишени облучали в реакторе ИРТ-Т в ТПУ в канале ЦЭК-2 с потоком тепловых нейтронов $2.2 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ (табл. 2).

Таблица 1. Изотопный состав мишенного материала

Изотоп Yb	Масса, %
^{168}Yb	<0.01
^{170}Yb	0.01
^{171}Yb	0.02
^{172}Yb	0.04
^{173}Yb	0.05
^{174}Yb	0.29
^{176}Yb	99.59 ± 0.04

Расчетные значения активности, полученных путем ядерно-физического моделирования, в сравнении с экспериментальными значениями приведены в табл. 3. Выдержка мишеней перед измерениями составляла 100 ч.

Таблица 2. Плотность потока нейтронов в месте облучения мишеней

Ячейка активной зоны	$F_n, n \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ($E_n < 1 \text{ эВ}$)	$F_n, n \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ($1 \text{ эВ} < E_n < 100 \text{ кэВ}$)	$F_n, n \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ($E_n > 100 \text{ кэВ}$)
ЦЭК-2	2.2×10^{14}	1.1×10^{14}	$8.1 \text{с} \cdot 10^{13}$

Таблица 3. Сравнение расчетных и экспериментальных значений активности ^{177}Lu и ^{175}Yb с учетом облучения в реакторе в течение 103 ч и выдержки за счет их транспортировании в течение 100 ч

Изотоп	Serpent (ENDF/BVII.1), Ки	Эксперимент, Ки
^{177}Lu	10.99	10.04 ± 0.50
^{175}Yb	1.46	1.47 ± 0.07

Валидация разработанной ядерно-физической модели показала соответствие между расчетными и экспериментально определенными значениями активности облученных иттербиевых мишеней в реакторе ИРТ-Т. Разработанная ядерно-физическая модель облучения мишеней в реакторе ИРТ-Т хорошо описывает наработку изотопа ^{177}Lu при облучении высокообогащенной мишени. Отклонение расчетных значений активности ^{177}Lu и ^{175}Yb от экспериментальных составили менее 10%.

*Вскрытие ампул, растворение
и экстракционная переработка*

Вскрыли две ампулы с облученным оксидом иттербия (содержание иттербия в каждой ампуле 500 мг), поместили в круглодонную колбу и залили азотной кислотой для последующего растворения. Длительность операции растворения с контролем состава раствора составила 2 ч. Результаты анализа раствора облученных иттербиевых мишеней приведены в табл. 4. Выход составил 99.6%.

Экстракционное разделение проводили в течение 11.2 ч. Результаты анализа выделенных реэкстрактов ^{177}Lu и Yb сведены в табл. 4. Отбор реэкстракта осуществляли пофракционно каждые 10 мин. После радиометрического анализа на содержание ^{177}Lu и ^{175}Yb анализа проб принимали решение об объединении растворов во фракцию, не содержащую Lu

и Yb , в целевую фракцию ^{177}Lu и фракцию с материнским Yb . Содержание иттербия в целевой фракции ^{177}Lu не должно было превышать 5%.

На рис. 4 представлены зависимости относительной активности ^{177}Lu и ^{175}Yb от времени на выходе из каскада.

В результате экстракционного разделения на 5.1 ч эксперимента была получена объединенная фракция ^{177}Lu , содержащая около 67.2% ^{177}Lu и 4.5% ^{175}Yb в объеме 1150 мл. Как показали полученные данные, коэффициент очистки лютеция от иттербия составил 22, что позволяет передать раствор на следующие операции – упаривания и концентрирования. Расчетные и экспериментальные выходы лютеция

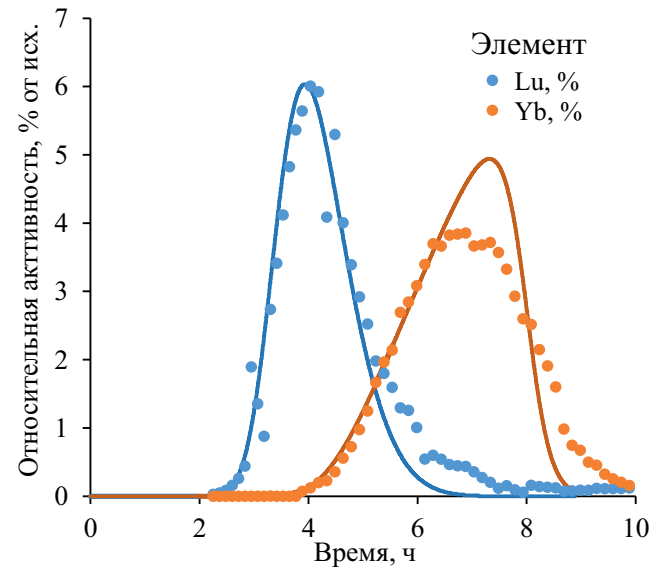


Рис. 4. Зависимость относительной активности ^{177}Lu и ^{175}Yb от времени на выходе из каскада (точки – эксперимент, линии – расчет по модели [30]).

Таблица 4. Результаты анализа исходного раствора и реэкстрактов

Продукт	Объем, мл	Концентрация Yb , г/л	HNO_3 , моль/л	Концентрация, Бк/л		Активность, Бк (Ки)		^{176}Yb , мг	Lu , %	Yb , %
				^{177}Lu	^{175}Yb	^{177}Lu	^{175}Yb			
Исходный раствор	120	8.30	2	3.1×10^{12}	4.6×10^{11}	3.7×10^{11} (10.04)	5.5×10^{10} (1.47)	996	100	100
Реэкстракт ^{177}Lu	1150	0.04	5	2.1×10^{11}	2.3×10^9	2.4×10^{11} (6.6)	2.6×10^9 (0.07)	45.0	67.2	4.50
Реэкстракт Yb	2400	0.37	5	4.5×10^{10}	2.2×10^{10}	1.1×10^{11} (3.0)	5.3×10^{10} (1.4)	890	30,0	90,0

и иттербия сопоставлены в табл. 5. В пробах после 5.1 ч экстракционного разделения увеличивается содержание иттербия. Объединение этих проб с целевой фракцией (объединенные пробы отборов с 2.3 по 5.1 ч работы каскада) отрицательно влияет на качество итогового продукта.

Расхождение расчетных и экспериментальных значений выхода лютеция составляет не более 5%, а иттербия — менее 2%.

Для повышения эффективности выделения ^{177}Lu из иттербиевых мишеней массой до 1 г требуется проводить растворение в меньшем объеме (объем в испытаниях составлял 120 мл), что позволяет увеличить общее число ступеней на разделение ^{177}Lu от Yb. Увеличения эффективности разделения ^{177}Lu от Yb можно достигнуть за счет повышения концентрации азотной кислоты в промывном растворе в полупротивоточных ступенях, что позволит улучшить показатели разделения ^{177}Lu от Yb. Чтобы сократить время на разделение ^{177}Lu и Yb, а также снизить потери за счет естественного распада, необходимо увеличить расход экстрагента. Для этого были проведены расчеты с увеличенным на 30% расходом экстрагента (экстрактор МЦЭ-45-30 способен работать с расходом до 2 л/ч) по сравнению с ранее представленными данными. Результаты расчетов сведены в табл. 6.

Оптимизационные расчеты показывают, что можно повысить степень очистки лютеция от иттербия от 20 до 100 раз с общим выходом по лютецию от 80 до 90%. С повышением концентрации азотной кислоты 3 моль/л объем выделяемой фракции

лютеция увеличивается практически в два раза, что необходимо учитывать при последующих операциях очистки и выделения лютеция.

Упаривание реэкстракта ^{177}Lu

Упаривание реэкстракта Lu с отгонкой кислоты проводили в течение 9 ч. Кратность упаривания раствора составила 9.1. Общий объем полученного раствора составил 126 мл. Полученный раствор содержал 1.9×10^{12} Бк/л (2.4×10^{11} Бк) ^{177}Lu и 2.1×10^{10} Бк/л (2.6×10^9 Бк) ^{175}Yb . Результаты химического анализа реэкстракта ^{177}Lu и упаренного реэкстракта ^{177}Lu сведены в табл. 7.

Поскольку выпарной аппарат был изготовлен из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, после упаривания реэкстракта в нем появились продукты коррозии. В связи с этим для получения фракции ^{177}Lu без таких примесей требуется использовать конструкционные материалы выпарного аппарата из сплавов на основе титана, либо отказаться от операции упаривания в пользу сорбционного концентрирования.

Сорбционное концентрирование и хроматографическая очистка

Упаренный и скорректированный по кислотности реэкстракт подавали на сорбционную колонку 1, заполненную смолой DGA-Normal Resin. Сорбаты собирали в полиэтиленовые пробирки по 6 мл, анализировали на содержание ^{177}Lu и ^{175}Yb , и растворы с максимальной активностью ^{177}Lu объединяли.

Таблица 5. Сопоставление экспериментальных и расчетных результатов выходов лютеция и иттербия

Интервал времени пробоотбора, ч	Выход Lu, %		Выход Yb, %		Выход Yb, мг	
	расчет	эксперимент*	расчет	эксперимент*	расчет	эксперимент*
2.3–5.1	66.5	67.2	4.2	4.5	44.8	41.9
2.3–5.2	70.5	69.2	6.0	6.2	61.4	59.8
2.3–5.4	73.7	71.0	8.2	8.1	80.9	82.1
2.3–5.5	76.8	72.6	11.0	10.3	110.0	102.3

* В пересчете на начало эксперимента для сопоставления результатов с моделью.

Таблица 6. Оптимизационные расчеты экстракционного отделения лютеция от иттербия с мишенью массой 1.0 г при различных концентрациях HNO_3 в промывном растворе и 10% P507 в Isopar M

Мишень Yb, г	V, мл	Yb, г/л	Выход Yb, %	Выход Yb, мг	Время, ч	Выход Lu, %	Выход ¹⁷⁷ Lu, % (с учетом распада)	V, мл	Время, ч	Выход Lu, %	Выход ¹⁷⁷ Lu, % (с учетом распада)	V, мл
					2.5 моль/л HNO ₃				3.0 моль/л HNO ₃			
1,0	60	16.6	1	10	5.7	74.4	72.6	1100	8.5	86.6	83.4	1700
			2	20	5.9	80.9	78.8	1200	8.8	90.8	87.4	1850
			3	30	6.1	83.9	81.7	1260	9.1	92.5	88.9	1950
			4	40	6.2	85.7	83.4	1310	9.3	93.4	89.8	2000
			5	50	6.3	86.8	84.5	1350	9.4	94.0	90.3	2100

Таблица 7. Анализ реэкстракта ¹⁷⁷Lu и упаренного реэкстракта на примеси (мг/л)

Продукт	Fe	Ca	Cu	Cr	Na	Ni	Mg	Pb	Si	Zn	P
Реэкстракт ¹⁷⁷ Lu	1.6	0.8	0.8	<0.01	0.3	<0.01	0.2	0.2	<0.01	<0.01	76.0
Упаренный реэкстракт ¹⁷⁷ Lu	670	16.0	2.4	164	3.5	92.6	2.2	1.6	2.4	0.6	652

Таблица 8. Распределение ¹⁷⁷Lu и ¹⁷⁵Yb при очистке на колонках во фракции ¹⁷⁷Lu

Колонка	Смола/картридж	Скорость, КО/ч,* сорбция/десорбция	Объединенный элюат, мл	Фракция ¹⁷⁷ Lu на выходе из колонки				
				¹⁷⁷ Lu, Бк	¹⁷⁵ Yb, Бк	¹⁷⁷ Lu, %	¹⁷⁵ Yb, %	¹⁷⁶ Yb, мг
1	DGA	18.9	44	2.0 × 10 ¹¹	2.1 × 10 ⁹	83.3	80.8	42.3
2	LN2	4.2	45	1.63 × 10 ¹¹	1.72 × 10 ⁸	81.5	8.2	4.29
3	DGA	30	2	1.54 × 10 ¹¹	1.65 × 10 ⁸	94.5	95.9	4.12
4	LN2	6.5	6	1.18 × 10 ¹¹	3.50 × 10 ⁶	75.2	2.1	0.08
5	LN2	5	3	1.11 × 10 ¹¹	1.65 × 10 ³	94.1	0.047	4.0 × 10 ⁻⁴
6	Chromafix PS-H+	15	6	1.02 × 10 ¹¹	—	91.9	—	—

* КО — колоночный объем.

Использование смолы DGA resin позволило очистить упаренный раствор от основных продуктов коррозии и частично от фосфора (табл. 7). Сконцентрированный в 2.9 раза раствор реэкстракта объемом 44 мл, содержащий 2.0 × 10¹¹ Бк ¹⁷⁷Lu и 2.1 × 10⁹ Бк ¹⁷⁵Yb, корректировали по кислотности и подавали на цикл хроматографической очистки.

Результаты разделения на трех хроматографических колонках 2, 4, и 5, заполненных смолой LN2 Resin, с промежуточным концентрированием на колонке 3, заполненной смолой DGA Resin, представлены в табл. 8. После каждой колонки отбираемые

пробы анализировали, фракции с максимальной активностью по ¹⁷⁷Lu объединяли. Концентрацию кислоты в элюате доводили до 1.33 моль/л и отправляли на следующую колонку.

Пример разделения на хроматографической колонке представлен на рис. 5.

После разделения ¹⁷⁷Lu и ¹⁷⁵Yb на пятой колонке был получен суммарный коэффициент очистки более 10⁵, что достаточно для обеспечения требуемой радионуклидной чистоты. Десорбат ¹⁷⁷Lu с колонки 5 упаривали под ИК лампой и корректировали по содержанию HNO₃ до 1.33 моль/л.

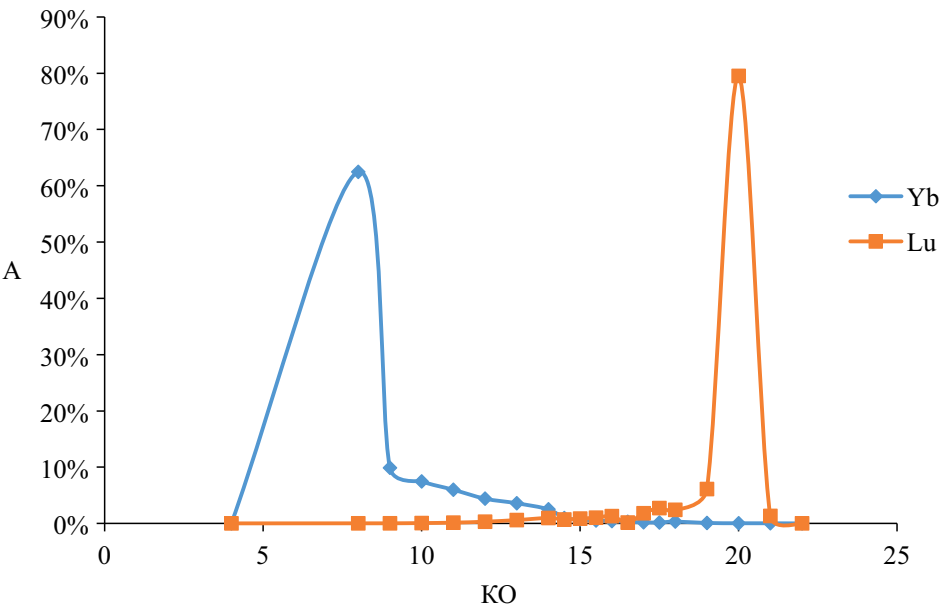


Рис. 5. Хроматограмма разделения ¹⁷⁷Lu и ¹⁷⁵Yb на колонке 1 с ТВЭКСом LN2.

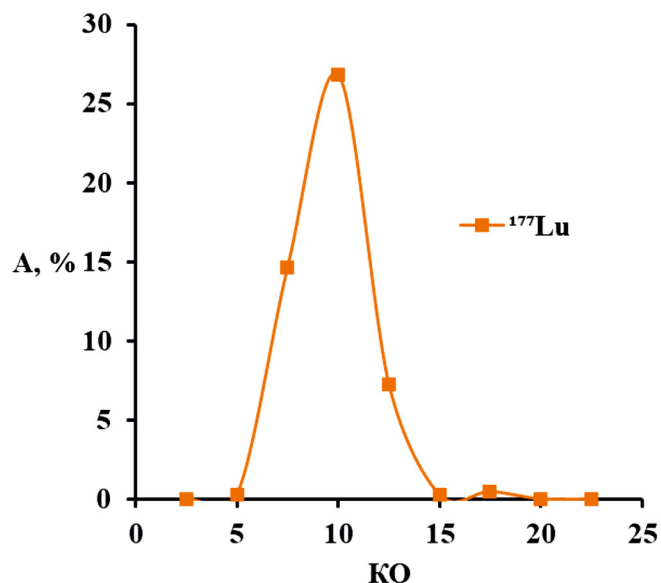


Рис. 6. Десорбция ^{177}Lu с картриджа Chromafix PS-N+.

Финальную очистку для достижения химической чистоты раствора Lu проводили на картридже Chromafix PS-N+.

Выходная кривая ^{177}Lu с картриджа Chromafix PS-N+ представлена на рис. 6.

Фракции, содержащие ^{177}Lu , объединяли и упаривали под ИК лампой в кварцевой посуде. Полученный сухой продукт перевели в хлоридную форму путем растворения в концентрированной соляной кислоте с упариванием под ИК лампой и последующим растворением полученной соли в 0.04 моль/л HCl. Партию препарата ^{177}Lu фасовали в стерильные флаконы для аттестации в лабораториях Радиового института им. В.Г. Хлопина и Ульяновского государственного университета.

Определение удельной активности

Образец препарата ^{177}Lu объемом 1.5 мкл с объемной активностью 2.6 Ки/мл на момент выделения препарата передавали для определения удельной активности методом нейтронно-активационного анализа. Определяли содержание ^{175}Lu и ^{176}Lu : концентрация ^{175}Lu составила 9 нг/мкл, а концентрация ^{176}Lu — 0.42 нг/мкл. Удельная активность ^{177}Lu на конец выделения составила 2590 ГБк/мг (теоретическая (максимальная) удельная активность составляет 4100 ГБк/мг). Полученные результаты хорошо коррелируют с накоплением побочного ^{175}Lu за счет β -распада ^{175}Yb за время облучения в реакторе 103 ч, транспортировки мишеней до места переработки 100 ч и выделения ^{177}Lu в течение 80 ч (рис. 7).

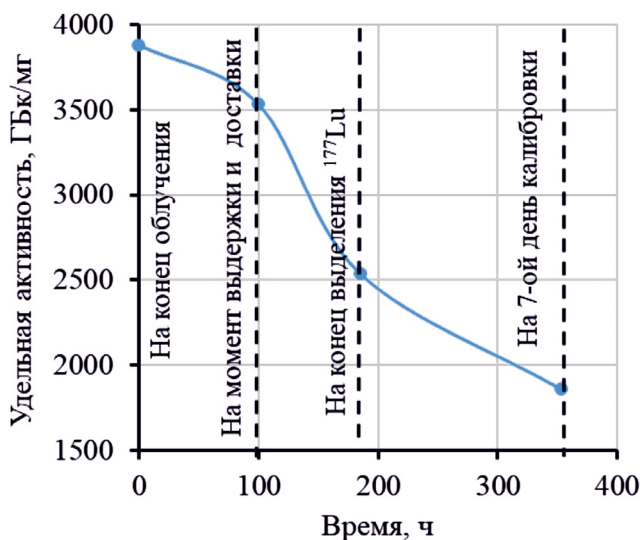


Рис. 7. Изменение удельной активности ^{177}Lu за время облучения иттербиевой мишени в реакторе, ее выдержки, выделения препарата ^{177}Lu и на 7-ой день калибровки препарата ^{177}Lu .

Конечный продукт

По стандартам Европейской фармакопеи радионуклидная чистота (РНЧ) $^{177}\text{LuCl}_3$ должна составлять не менее 99%, радиохимическая чистота — не менее 99%, объемная активность ^{177}Lu — 1 Ки/мл; требования к содержанию катионов металлов (мг/ЕБк): Fe $\leq$ 0.25, Cu $\leq$ 0.5, Zn $\leq$ 0.25, Pb $\leq$ 0.5, к бактериальным эндотоксинам — $\leq$ 20 [35].

Аттестацию на радионуклидную чистоту проводили в аккредитованной лаборатории радиологического мониторинга, проверку на радиохимическую чистоту и эндотоксины — в отделении производства радиофармпрепаратов Радиового института. Результаты сведены в табл. 9.

Экспериментальное мечение изотопом ^{177}Lu проводили в Ульяновском государственном университете на автоматизированном кассетном модуле синтеза Synthera® IBA. Проведена валидация качества продукта по удельной активности, радионуклидной (РНЧ), радиохимической (РХЧ) и химической (ХЧ) чистоте, а также мечение полученного ^{177}Lu молекулой-предшественником с хелатирующей группой DOTA-PSMA-617. Результаты проверки представлены в табл. 9.

Из результатов анализа (табл. 9) следует, что у выделенной фармсубстанции ^{177}Lu подтвердились показатели радионуклидной чистоты и химической чистоты. После корректировки pH до требуемого значения 1.4 при концентрации 0.04 моль/л HCl было достигнуто мечение препаратом ^{177}Lu -PSMA-617 не менее 98.8% при соотношении 1 : 4 и радиохимическая чистота 99%. По итогам работы дано заключение о пригодности радионуклидной продукции препарата ^{177}Lu Радиового института им. В.Г. Хлопина

Таблица 9. Результаты проверки препарата ¹⁷⁷LuCl₃

Удельная активность, Ки/мл	РНЧ, %	РХЧ, %	Эндо- токсины				ХЧ, мкг/ГБк ¹⁷⁷ Lu		Мечение ¹⁷⁷ Lu: PSMA- 617, соотно- шение 1 : 4		Удельная актив- ность, ГБк/мг Lu
Лаборатория Радиевого института им. В.Г. Хлопина											
2.6	получено	требование	получено	требование	получено	требование	получено	требование	получено	требование	I
	¹⁷⁷ Lu >99.99 ¹⁷⁵ Yb <8.8 × 10 ⁻³ ^{177m} Lu <8 × 10 ⁻⁴ ¹⁶⁹ Yb <2 × 10 ⁻⁴	¹⁷⁷ Lu ≥99.0 ¹⁷⁵ Yb <0.1 ^{177m} Lu <0.07 Другие <0.01	99.65	≥99	13.8	≤20.0	—	—	—	—	—
Ульяновский государственный университет											
2	¹⁷⁷ Lu >99.91 ¹⁷⁵ Yb <0.09 ^{177m} Lu <1.8 × 10 ⁻³	¹⁷⁷ Lu ≥99.0 ¹⁷⁵ Yb <0.1 ^{177m} Lu <0.07 Другие <0.01	99.8	≥99.0	—	—	Fe 0.21 Cu 0.46 Zn 0.42 Pb 0.40 Yb 0.08	Fe ≤0.25 Cu ≤0.50 Zn ≤0.50 Pb ≤0.50 Yb ≤0.10	99	≥99	—
Национальный исследовательский Томский политехнический университет											
											2590*

* На момент выпуска препарата ¹⁷⁷LuCl₃.

для дальнейшего ее использования для изготовления радиофармацевтических лекарственных препаратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена принципиальная схема выделения ¹⁷⁷Lu из облученных иттербиевых мишеней. Были проведены следующие операции согласно предложенной схеме на облученных оксидных иттербиевых мишенях с массой 1 г по ¹⁷⁶Yb: вскрытие кварцевых ампул, содержащих оксид иттербия, и растворение его в азотной кислоте; полупротивоточное экстракционное разделение ¹⁷⁷Lu от ¹⁷⁶Yb с использованием экстрагента 10% P507 в Isopar M на компактных центробежных экстракторах МЦЭ-45-12П (общее количество экстракционных ступеней 72) с коэффициентом очистки 22; упаривание выделенной фракции ¹⁷⁷Lu на компактном выпарном аппарате с выносной греющей камерой и рабочим объемом 140 мл с концентрированием не менее чем в 10 раз с отгонкой азотной кислоты; сорбционное концентрирование упаренной фракции ¹⁷⁷Lu в 2.9 раза с очисткой от химических примесей, преимущественно продуктов коррозии, на ТВЭКСе с DGA; три цикла хроматографической очистки с использованием ТВЭКСа LN2 с промежуточной корректировкой кислотности и очисткой от химических примесей на ТВЭКСе DGA; окончательная очистка от возможных продуктов деструкции ТВЭКСов для достижения химической чистоты на картридже Chromafix PS-H+

(сильноосновном сульфокатионите). Общий коэффициент очистки ¹⁷⁷Lu от ¹⁷⁶Yb составил более 10⁵. Длительность испытаний по переработке 1 г ¹⁷⁶Yb с учетом анализа проб составила 80 ч, однако это время может быть сокращено до 55 ч за счет оптимизации процесса анализа проб и режимов работы оборудования. Оценка расчетных и экспериментальных результатов на модельных растворах показывает возможность увеличения массы перерабатываемой мишени ¹⁷⁶Yb до 20 г, но для подтверждения этого потребуется проведение дальнейших исследований на реальных облученных мишенях.

Проведена валидация полученной тестовой партии препарата ¹⁷⁷Lu с подтверждением показателей качества на соответствие стандартам Европейской фармакопеи. По результатам проведения экспериментального мечения препаратом ¹⁷⁷Lu с PSMA-617 с радиохимической чистотой не менее 98.8% в Ульяновском государственном университете дано заключение о пригодности полученного в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина препарата для дальнейшего использования в целях изготовления радиофармацевтических лекарственных препаратов.

Проведена оценка изменения удельной активности ¹⁷⁷Lu за время облучения иттербиевой мишени в реакторе и ее выдержки, за время выделения ¹⁷⁷Lu и на 7-й день калибровки препарата ¹⁷⁷Lu. Полученные результаты хорошо коррелируют с накоплением побочного ¹⁷⁵Lu за счет β-распада ¹⁷⁵Yb за 103 ч облучения в реакторе, транспортировки

мишеней до места переработки за 100 ч и выделения ^{177}Lu в течение 80 ч. Удельная активность препарата на момент выделения препарата ^{177}Lu составила 2600 ГБк/мг Lu. Таким образом, для получения препарата с высокой удельной активностью требуется организация производства в непосредственной близости от реактора и сокращение длительности выделения ^{177}Lu из облученной мишени.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ученого секретаря, д.х.н. И.В. Смирнова за полезные советы и помощь в изложении статьи; А.Д. Ушанова, Н.В. Короткого, С.А. Фельдшерова, А.Н. Визного, А.В. Бизина, П.И. Сороку, А.И. Медведеву и сотрудников научно-экспериментального комплекса Радиевого института им. В.Г. Хлопина за помощь в проведении испытаний по получению ^{177}Lu ; директора Научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы А.Н. Фомина за проведение экспериментального мечения изотопом ^{177}Lu ; к.х.н. В.А. Орлову за проведение рентгенофлуоресцентного анализа состава картриджа Chromafix PS-H+.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пряхин Е.А., Стяжкина Е.В., Атаманюк Н.И., Дьяков А.А., Ильин К.И., Аклеев А.В. // Тез. докл. VII Междунар. научно-практической конф. Челябинск, 11–13.10.2018 г. С. 118–121.
- Pillai A.M., Knapp F.F., Jr. // Curr. Radiopharm. 2015. Vol. 8. N 2.
- Нуртдинов Р.Ф., Прошин М.А., Чувиллин Д.Ю. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 2. С. 150–154.
- Ушаков И.А., Мубита Д., Мере П.А. // Тез. докл. конф. “Ядерные технологии: от исследований к внедрению”. Нижний Новгород, 15.04.2022. С. 147–149.
- Тарасов В.А., Романов Е.Г., Кузнецов Р.А. // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2013. Т. 15. № 4–5. С. 1084–1090.
- Болдырев П.П., Курочкин А.В., Нуртдинов Р.Ф., Прошин М.А., Чувиллин Д.Ю., Яшин Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2016. Т. 57. № 3. С. 184–190.
- Lebedev N.A., Novgorodov A.F., Misiak R., Brockmann J., Rösch F. // Appl. Radiat. Isot. 2000. Vol. 53. P. 421–425.
- Chakravarty R., Das T., Dash A., Venkatesh M. // Nucl. Med. Biol. 2010. Vol. 37. P. 811–820.
- Brunetti B., Piacente V., Scardala P. // J. Chem. Eng. Data. 2005. Vol. 50. P. 1801–1813.
- Пантелеев В.Н., Кротов С.А. Патент RU2704005. 26.04.2019. https://patents.s3.yandex.net/RU2704005C1_20191023.pdf
- Андреев О.И., Гончарова Г.В., Дитяткин В.А., Зотов Э.А. Патент RU2763745. 02.06.2021. https://patents.s3.yandex.net/RU2763745C1_20220110.pdf
- Andreyev O.I., Goncharova G.V., Dityatkin V.A., Zotov E.A. Patent WO/2022/255905. 24.05.2022. https://patentscope.wipo.int/search/docs2/iasr/WO2022255905/pdf/wnURozOQX_RzWA6eARrkGLcjPtPILPeTfrFCqHbfF7A
- Маркс С., Харфеништеллер М., Жерносеков К., Никула Т. Патент RU2573475. 15.07.2011 г. https://new.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=0002573475&TypeFile=html
- Kosynkin V.D., Molchanova T.V., Zharova E.V. // At. Energy. 2017. Vol. 121. N 6. P. 443–447.
- Park U.J., Lee J.S., Choi K.H., Nam S.S., Yu K.H. // Appl. Radiat. Isot. 2016. Vol. 115. P. 8–12.
- Jing Y., Chen J., Chen L., Su W., Liu Y., Li D. // J. Phys. Chem. A. 2017. Vol. 121. P. 12.
- Dezhi Qi. Hydrometallurgy of Rare Earths. Extraction and Separation. Elsevier, 2018. P. 801.
- Liu T., Chen J. // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 276. ID 119263.
- Wang J., Xie M., Wang H., Xu Sh. // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 167. P. 39–47.
- Lee M.S., Lee G.S., Lee J.Y., Kim S.D., Kim J.S. // Mater. Trans. 2005. Vol. 46. N 1. P. 64–68.
- Xiong Y., Wang X.L., Li D.Q. // Sep. Sci. Technol. 2005. Vol. 40. N 11. P. 2325–2336.
- Wang Y.L., Li F.J., Zhao Z.Y., Dong Y.M., Sun X.Q. // Sep. Purif. Technol. 2015. Vol. 151. P. 303–308.
- Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F.A. // Miner. Eng. 2014. Vol. 56. P. 10–28.
- Амбул Е.В., Голецкий Н.Д., Медведева А.И., Наумов А.А., Пузиков Е.А., Афонин М.А., Шишкин Д.Н. // Радиохимия. 2022. Т. 64. N 3. С. 233–240.
- Амбул Е.В., Голецкий Н.Д., Наумов А.А., Пузиков Е.А., Мамчиц М.В., Бизин А.В., Медведева А.И. // Радиохимия. 2023. Т. 65. N 3. С. 226–233.
- Голецкий Н.Д., Пузиков Е.А., Наумов А.А., Амбул Е.В., Кудинов А.С., Металиди М.М. Патент RU2023613898 // Б.И. 20.03.2023.
- Huang X., Dong J., Wang L., Feng Z., Xue Q., Meng X. // Green Chem. 2017. Vol. 19. N 5. P. 1345–1352.
- Park U.J., Choi K.H., Lee J.S., Cho E.H., Yu K.H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 310. P. 339–346.
- Кузнецов Р.А., Бобровская К.С., Светухин В.В., Фомина А.Н., Жуков А.В. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 4. С. 273–285.
- Leppänen J., Pusa M., Viitanen T., Valtavirta V. // Ann. Nucl. Energy. 2015. Vol. 82. P. 142–150.
- Кузнецов Г.И., Пушков А.А., Косогооров А.В. Центробежные экстракторы ЦЭНТРЭК М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. С. 214.

32. Horwitz E.P., McAlister D., Bond A.H., Barrans R.E. // Appl. Radiat. Isot. 2005. Vol. 63. N 1. P. 23–36.
33. Семенова Н.А., Красников Л.В., Лумпов А.А., Сапожникова Н.В., Жукова О.Л. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 5. С. 427–433.
34. Васильев С.К., Красников Л.В., Лумпов А.А., Сапожникова Н.В., Семенова Н.А. Патент RU2795790. 15.08.2022.
35. European Pharmacopoeia. Strasbourg: Council of Europe, 2017. 8th Ed. Vol. 1.

Testing of the Technological Scheme for the Isolation of Lutetium-177 from an Irradiated Ytterbium Target

E. V. Ambul^{a,*}, N. D. Goletskiy^{a,b,**}, A. A. Naumov^{a,b}, E. A. Puzikov^a, M. V. Mamchich^a,
E. O. Zagladkin^a, N. A. Dedov^a, N. A. Semenova^a, S. A. Rodionov^a, N. V. Kovalev^a,
A. M. Prokoshin^a, I. A. Ushakov^c, and V. V. Zukau^c

^aKhlopin Radium Institute, 2-I Murinskii pr. 28, St. Petersburg, 197022 Russia

^bSt. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

^cNational Research Tomsk Polytechnic University, pr. Lenina 30, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: ambyllisa@khlopin.ru,

**e-mail: goletsky@khlopin.ru

Received April 19, 2024; revised July 21, 2024; accepted July 22, 2024

The results of an experiment to verify a complex technology for isolating ¹⁷⁷Lu from an irradiated 1-g ytterbium target are presented. The main components of the experimental installation, which is mounted in a research hot cell, are described. These include the extraction and separation of lutetium and ytterbium, the evaporation and concentration of ¹⁷⁷Lu, and its chromatographic purification. The feasibility of obtaining a pharmaceutical substance “no-carrier-added lutetium-177 trichloride” that meets the standards set by the European Pharmacopoeia has been confirmed.

Keywords: extraction, chromatography, lutetium-177, ytterbium-176, 2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexane-1-phosphonate, Isopar M, LN2 resin, DGA resin

ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И МОЩНОСТИ ДОЗЫ ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЕБИТУМНЫХ ПЕСКОВ

© 2024 г. Л. Ю. Джаббарова^а*, И. И. Мустафаев^б

^аИнститут радиационных проблем НАН Азербайджана, AZ1143, Баку, ул. Ф. Агаева, д. 9

^бАзербайджанский университет архитектуры и строительства, AZ 1143, Баку

*e-mail: clala@mail.ru

Получена 12.07.2024, после доработки 15.08.2024, принята к публикации 16.08.2024

Исследовано воздействие тепла и ионизирующего излучения на извлечение нефти из природных битумных песков (БП) Азербайджана. Изучалось совместное воздействие тепла (20–500°C) и ионизирующего излучения при мощности дозы 1 и 470 Гр/с. Реакции радикальных продуктов, генерируемых ионизирующим излучением, зависят от температуры и скорости их генерации, определяемой мощностью излучения. Соотношение скоростей термической и радиационно-термической реакций является наиболее универсальной характеристикой. Эта величина является функцией температуры и мощности дозы. Рассчитаны интервалы температуры и мощности дозы для радиационно-термической (РТ) переработки нефтебитумных песков. Полученные результаты позволяют оценить возможность получения нефтепродуктов радиационно-термическим методом. Применение радиационных технологий для организации промышленного получения нефти из природных битумных песков и тяжелых нефтей даст положительный эффект с точки зрения охраны окружающей среды, так как при производстве электроэнергии применяются материалы, загрязняющие окружающую среду.

Ключевые слова: природные битумные пески, тяжелые нефти, радиационно-термическая переработка.

DOI: 10.31857/S0033831124050115

ВВЕДЕНИЕ

Источниками битумов являются не только продукты нефтепереработки, но и богатые запасы природных битумных песков (БП). Они являются альтернативными источниками органических топлив (нефтепродукты, газ) и химического сырья. Запасы БП в мире достигают 860 млрд т и достаточны для покрытия дефицита нефти и газа на длительное время. Мировые извлекаемые запасы очень тяжелых нефтей составляют около 10 млрд т [1]. Аномально тяжелые нефти и малты определяются следующими значениями: плотность 0.965–1.036 г/см³, содержание асфальто-смолистых компонентов 20–60 мас%. Содержание битума в песках может составлять 4–25 мас%. Битумы размягчаются при температуре выше 90°C. Битумные пески содержат серу и ценные металлы (V, Ni, Co, Sr, Mo, Sc, Ge). Содержание ванадия составляет 200–300 г/т, никеля – 50–100 г/т. Запасы тяжелых нефтей Прикаспийской впадины оцениваются в 50 млн т. Наиболее распространены малты, асфальты, керы, асфальтиды, горючие сланцы [2, 3]. Имеются месторождения БП на Северном Кавказе, в Восточной Сибири, Средней Азии, Азербайджане, России и Казахстане. При строительстве дорог применяются природные битумы Самарской области, Республики Татарстан, Казахстана, Азербайджана

и Туркменистана. Промышленным способом нефть из БП добывается в Канаде и Татарстане термическим способом [2, 4–10]. В Великобритании, Венесуэле, Мексике, Италии ведутся полупромышленные работы по извлечению ванадия и молибдена из битумов. Коммерческая разработка этих ресурсов имеет стратегическое значение для США, Канады, России, Казахстана, Азербайджана и других стран. Канада, США и другие страны ведут опытно-промышленные исследования по получению искусственной нефти из БП [11–14]. В Канаде извлекают около 100 тыс. баррелей сырой нефти в день из БП в бассейне реки Атабаска. Фирма Synerude Canada Ltd. [16–21] планирует увеличить производство синтетической нефти на своем предприятии в Альберте до 41 тыс. м³/сут. Для извлечения 1 барреля такой нефти необходимо переработать 2.5 т нефтеносного песка, себестоимость нефти составляет 15–20 долларов за баррель. Капиталовложения составляют 600–700 долларов на каждую тонну годовой мощности. Битумы подобны тяжелой нефти, но имеют более высокую вязкость и плотность. БП можно использовать при строительстве дорог в естественном виде, в качестве компонента асфальтобетонных смесей для покрытий и оснований, гидроизоляции и антикоррозийных работ, а также для производства красок, лаков, бензола, бензина, нашатырного спирта.

Существуют следующие методы переработки БП.

— Физические методы, позволяющие выделять из остатка благородные продукты вакуумной перегонкой, деасфальтизацией, деметаллизацией.

— Термические методы обеспечивают неглубокую конверсию сырья в легкие фракции. Это процессы коксования, пиролиза и термического крекинга.

— Каталитические методы, сопровождающиеся глубокими деструктивными процессами [3]. В термических процессах в качестве топлива используются нефть или газ, причем их расход превышает 8–10% перерабатываемого топлива. При этом из атмосферы используется кислород, взамен выбрасываются оксиды азота, углерода и серы. В качестве альтернативных источников можно рассматривать солнечную и ядерную энергетику, ускорительную технику. К этим методам в первую очередь относятся радиационно-химические. Электронные ускорители уже применяются в промышленном масштабе для очистки сточных вод и в других процессах химической технологии [15]. Разрабатываются различные методы использования богатейших запасов ископаемых твердых топлив в качестве энергоисточника и химического сырья. Воздействие ионизирующего излучения на нефтяные топлива и углеводородные смеси изучено в работах [21–23]. Однако данные по радиационной переработке БП и эффективности радиационно-химической технологии их переработки отсутствуют.

Битумы широко применяются в качестве гидроизоляционных материалов при захоронении радиоактивных отходов. В этих условиях они могут подвергаться радиационному воздействию, поэтому изучение радиационной стойкости этих материалов представляет научный и практический интерес.

Цель работы заключается в выявлении влияния поглощенной дозы (D), температуры (T) и мощности дозы излучения (P) на величину радиационных эффектов при переработке БП. Выбор БП обусловлен наличием больших их запасов в Азербайджане и во всем мире.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В статических условиях пробы БП по 0.3 г помещали в ампулы и запаивали в вакууме. Ампулы облучали на источнике ^{60}Co типа МРХ γ -30 с энергией $\epsilon = 1.25$ МэВ, мощностью источника гамма-излучения $P = 1$ Гр/с, а также на полупроточной установке на базе ускорителя электронов в интервалах $D = 0$ –290 кГр. Полупроточная установка смонтирована на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6. Мощность пучка электронов достигает 1 кВт, средняя энергия электронов составляет ~3.5 МэВ. Мощность дозы в реакторе можно изменять от 1000 до 4000 кГр/ч. В цилиндрическом

реакторе, помещенном под пучком ускоренных электронов, БП нагревается в термостатированных условиях до определенной температуры и подвергается радиационно-химическому превращению. В реакторе газопаровой поток движется против направления ускоренных электронов. Парожидкостный продукт покидает зону реакции через холодильник и поступает в приемник жидких продуктов. В этих экспериментах общее количество образцов БП, используемое в экспериментах, составило 0.5 кг. Температура в реакторе поднимается в основном за счет торможения электронов в объеме массы БП. Ее стабилизация достигается путем дополнительного электрообогрева и автоматического терморегулирования. Реакции происходят преимущественно в паровой фазе. В ходе нагрева БП разделяется на жидкую и твердую фазу. В калиброванном приемнике и газометре следили за кинетикой накопления продуктов и аналитическими методами определяли состав продуктов. Выходы продуктов радиационно-термической переработки БП определяли хроматографическими методами. Использовали приборы “Цвет-102” и “Газохром-3101”. Определяли температурные зависимости интервала мощности дозы, при котором наблюдается максимальный надтепловой (радиационный) эффект. Полученные кинетические параметры могут быть использованы при оценке радиационной стойкости БП и производства углеводородного сырья из БП.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние температуры на радиационно-химические превращения БП исследовали в интервалах температур $\Delta T = 40$ –500°C при двух существенно различных мощностях дозы γ -излучения ($P = 1$ Гр/с) и ускоренных электронов ($P = 470$ Гр/с). При $T = 40$ –250°C выделяются легкие газы H_2 , CO , CH_4 . CH_4 и CO в результате радиационного расщепления функциональных групп в полиароматических соединениях. Установлены температурные зависимости выходов газов под действием гамма-излучения (рис. 1, а, б).

Выходы газов при температуре 40°C равны: $G(\text{H}_2) = 0.11$, $G(\text{CO}) = 0.033$, $G(\text{CH}_4) = 0.05$ молек/100 эВ. Эти значения радиационно-химических выходов газов характерны для веществ с высокой радиационной стабильностью, каковым является БП. Однако при повышении температуры эта стабильность уменьшается. Так, на начальном участке кинетических кривых радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов при 250°C равны: $G(\text{H}_2) = 0.42$, $G(\text{CO}) = 0.742$, $G(\text{CH}_4) = 0.7263$, $G(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.55$, $G(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.22$, $G(\text{C}_3\text{H}_8) = 0.27$, $G(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0.04$, $G(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 0.3$, $G(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 0.20$, $G(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 2.91$ молек/100 эВ.

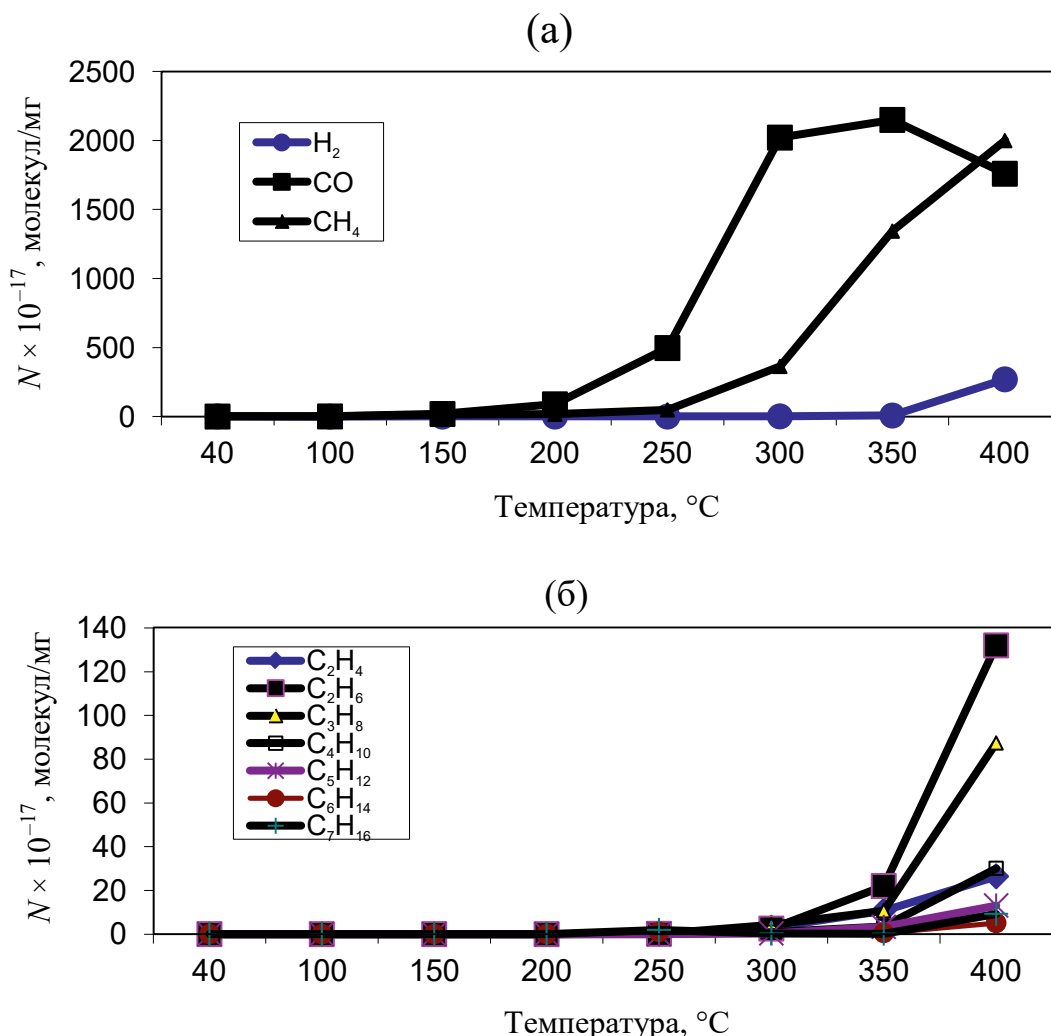


Рис. 1. Температурные зависимости накопления газов при РТ превращении БП. $P = 1$ Гр/с.

В интервалах температур 200–300°C при действии излучения происходят деструктивные реакции газообразования, дегидрирования, образуются дополнительные количества двойных связей, тем самым увеличивается вероятность процессов полимеризации. При увеличении температуры от 40 до 400°C наблюдаются быстрый рост выходов газов H_2 , CO , CH_4 в интервалах температур 250–400°C. Выше 250°C выделяются C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} . Максимальный выход газовых продуктов наблюдается при температуре 350–400°C при мощности дозы $P = 1$ Гр/с. При 200°C в продуктах содержится от 40 до 57 об% H_2 , а при 400°C его содержание снижается до 1–3%. При 400°C и мощности γ -излучения ^{60}Co $P = 1$ Гр/с с ростом поглощенной дозы содержание газовых продуктов (о.%) БП изменяется в пределах: H_2 3.79–12.45, CO 24.5–51.90, CH_4 59.2–24.58, C_2H_4 1.17–0.54, C_2H_6 5.34–5.49, C_3H_8 3.57–3.06, C_4H_{10} 1.21–1.30, C_5H_{12} 0.53–0.54, C_6H_{14} 0.20–0.08, C_7H_{16} 0.37–0.01.

Радиационно-химические выходы газов (молек/100 эВ.) при этих условиях равны: $G(H_2) = 146.6$, $G(CO) = 927.4$, $G(CH_4) = 2195$, $G(C_2H_4) = 39.43$, $G(C_2H_6) = 197$, $G(C_3H_8) = 130.6$, $G(C_4H_{10}) = 45$, $G(C_5H_{12}) = 19.5$, $G(C_6H_{14}) = 7.66$, $G(C_7H_{16}) = 13.89$.

Температурные зависимости скорости образования ($W \cdot 10^{-14}$, молек/(г·с)) водорода при РТ превращении БП при мощности дозы $P = 1$ Гр/с

С повышением температуры растет также степень превращения БП в газообразные продукты. Так, если степень превращения в газы при 40°C меньше 0.1 об%, то при 400°C эта величина превышает 2 об%. С ростом температуры от 200 до 400°C скорость образования водорода растет в 17 раз, а метана — более, чем в 1000 раз. Дальнейшее увеличение температуры ведет к чисто термическому разложению продукта.

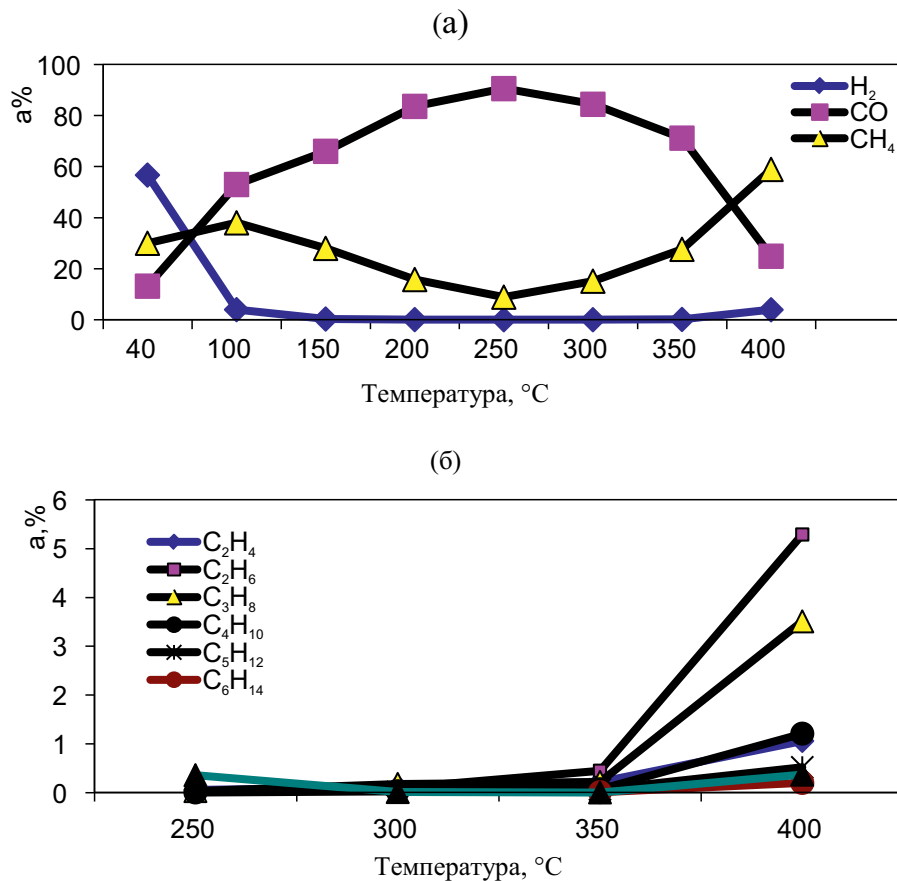


Рис. 2. Температурные зависимости состава газовых продуктов (а, об%) при РТ превращении БП. $P = 1$ Гр/с.

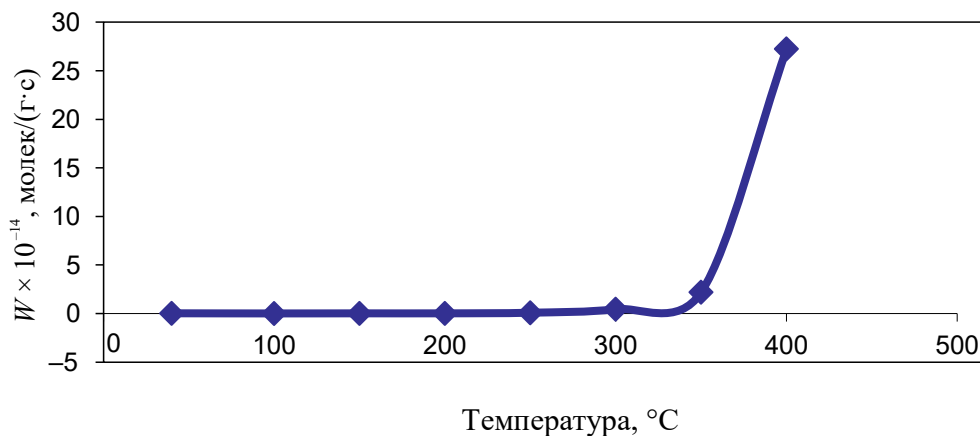


Рис. 3. Температурные зависимости скорости образования ($W \times 10^{-14}$, молек/(г·с)) водорода при РТ превращении БП при мощности дозы $P = 1$ Гр/с.

Температурные зависимости скорости образования ($W \cdot 10^{-14}$, молек/(г·с)) водорода при РТ превращении БП при мощности дозы $P = 470$ Гр/с

Установлены температурные зависимости выходов газов под действием ускоренных электронов с мощностью дозы 470 Гр/с. Влияние температуры на скорость образования водорода ($W \cdot 10^{-15}$, молек/(г·с)) при РТ превращении БП при мощности дозы

$P = 470$ Гр/с показано на рис. 4. С ростом температуры от 200 до 500 °C скорость образования водорода увеличивается в 17 раз.

При температурах выше 400 °C деструктивные процессы преобладают, скорость образования и радиационно-химический выход газов растут (рис. 5). Это обусловлено повышением роли распада алкильных макрорадикалов и реакциями

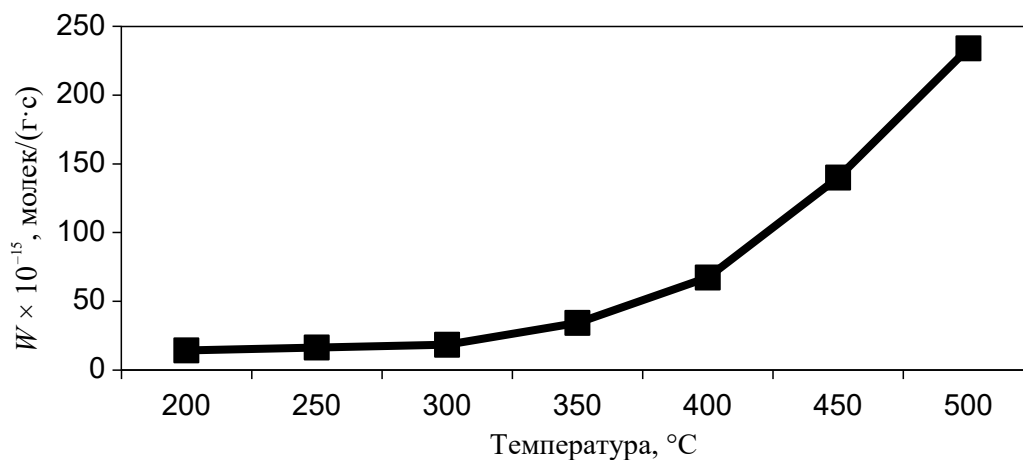


Рис. 4. Температурная зависимость скорости образования ($W \times 10^{-14}$, молек/(г·с)) водорода при РТ превращении БП при мощности дозы $P = 470$ Гр/с.

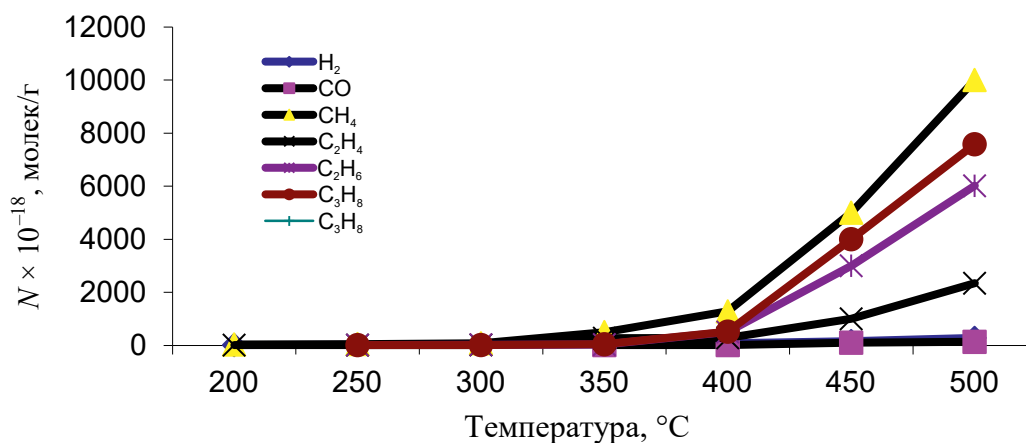


Рис. 5. Температурные зависимости образования ($N \times 10^{-18}$, молек/г) газов при РТ превращении БП при мощности дозы $P = 470$ Гр/с.

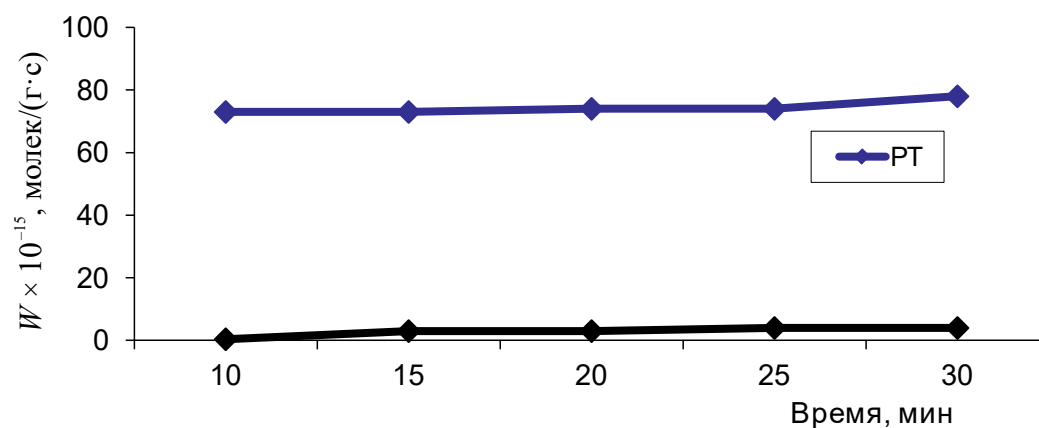


Рис. 6. Скорость образования водорода при термическом и радиационно-термическом разложении БП при мощности дозы $P = 470$ Гр/с, $T > 300^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Влияние мощности дозы на состав газовых продуктов при РТ разложении БП

Продукт	Содержание, %, при указанных мощности дозы и температуре			
	1 Гр/с		470 Гр/с	
	200°C	400°C	200°C	400°C
H ₂	0.1	3.94	14.3	4.3
CO	83.6	24.9	11.3	0.7
CH ₄	15.8	58.9	25.9	44.2
C ₂ H ₄	—	1.1	20.8	10.5
C ₂ H ₆	—	5.3	14.2	21.3
C ₃ H ₈	—	3.5	—	19.2
C ₄ H ₁₀	—	1.2	—	—
C ₅ H ₁₂	—	0.5	—	—
C ₆ H ₁₄	—	0.2	—	—
C ₇ H ₁₆	—	0.37	—	—

диспропорционирования. Поскольку энергия активации чисто термического процесса значительно больше, чем радиационного, то с повышением температуры происходит быстрый рост термического процесса. В этом случае наблюдается уменьшение разницы в скоростях термического и радиационно-термического процессов.

На рис. 6 показана температурная зависимость скоростей термического и радиационно-термического процессов образования водорода при распаде БП. При $T > 300^\circ\text{C}$ в битумных песках могут протекать чисто термические процессы распада с образованием газов.

Во исследованном интервале времени (10–30 мин) при мощности дозы 470 Гр/с и $T > 300^\circ\text{C}$ скорость радиационно-термического процесса в 70–75 раз больше, чем скорость термического. При мощности 1 Гр/с (гамма-излучение) эта разница не превышает двух раз. В табл. 1 показано влияние мощности дозы на состав газовых продуктов при РТ разложении БП.

Определение энергии активации образования газов при РТ разложении БП

Для определения роли радиации в протекании химических реакций при радиационно-термическом воздействии важное значение имеет определение энергии активации термических и радиационно-термических реакций. В углеводородной системе при термической реакции наблюдаются две существенно разные энергии активации. Энергия разрыва связи в углеводородных системах составляет около 250–300 кДж/моль, а энергия активации реакции продолжения цепи составляет от 70–80 кДж/моль.

Энергия активации суммарных реакций составляет более 80 кДж/моль, что соответствует энергии активации реакции радикалов. Эффективные значения энергий активации образования продуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Энергия активации газов при РТ разложении БП

Газ	Энергия активации ϵ (кДж/моль)
Водород	21
Метан	115
Моноксид углерода	29
Этан	96
Этилен	64
Пропан	115
Бутан	135
Пентан	135
Гексан	113
Гептан	31

Как видно из табл. 2, все значения энергии активации соответствуют реакциям отрыва при радиационно-термических (РТ) превращениях углеводородов. Если полученные значения для РТ реакций ниже, чем термических, то можно говорить о значительной роли радиационного воздействия. Температурные зависимости выходов газов при радиационно-термическом разложении БП в аррениусовых координатах $\lg W = F(1/T)$ показаны на рис. 7. Как видно из рис. 7, эти зависимости радиационно-химических выходов водорода и метана имеют два прямолинейных участка: низкотемпературный $\Delta T_1 = 40\text{--}250^\circ\text{C}$ и высокотемпературный $\Delta T_2 = 250\text{--}450^\circ\text{C}$. Наличие небольшого значения энергии активации в низкотемпературной области связано с диффузией радиационно-генерированных частиц. Реакции крекинга углеводородов характеризуются энергией активации 250–300 кДж/моль. Под действием ионизирующего излучения разрыв связей в молекулах происходит без энергии активации. На уровне температур выше 250°C начинают протекать реакции отрыва, имеющие энергию активации 80–90 кДж/моль. Энергия активации суммарных реакций равна 90 кДж/моль, что соответствует энергии

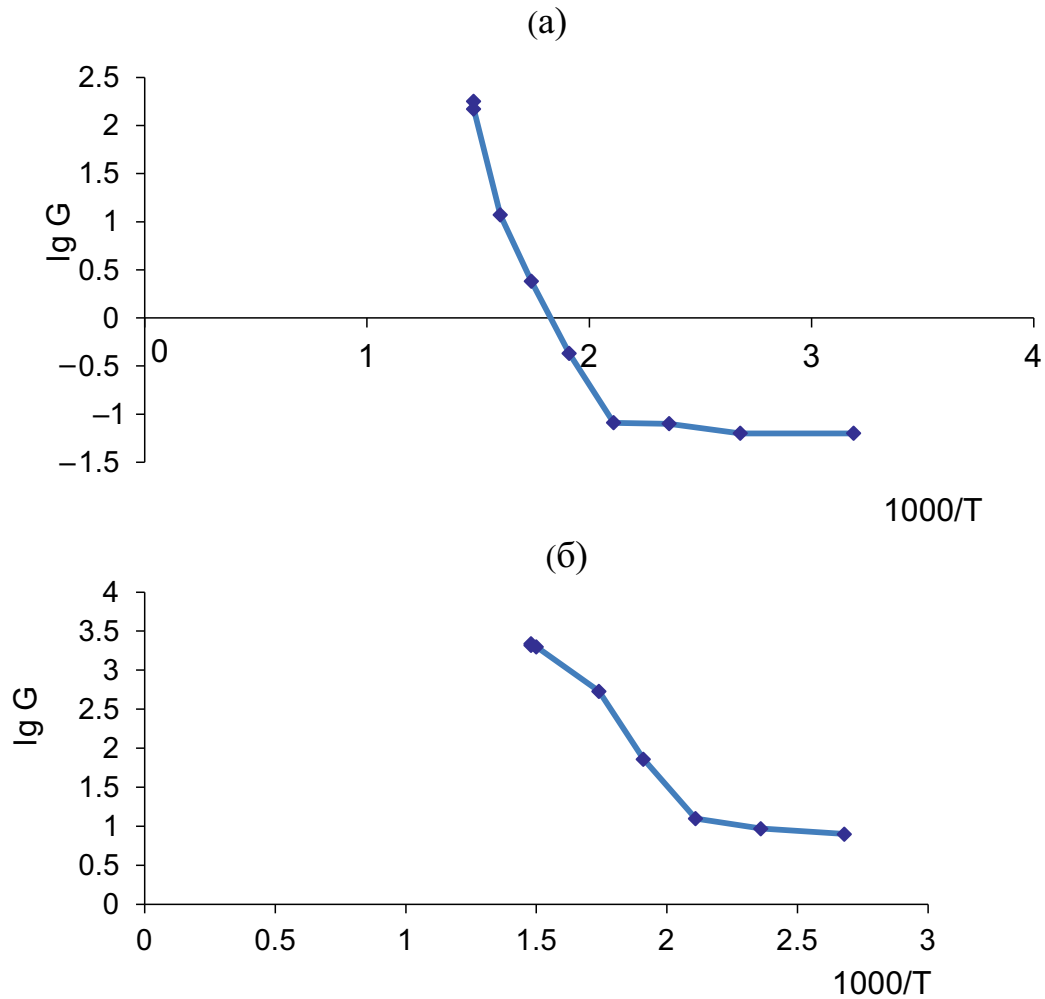


Рис. 7. Температурные зависимости радиационно-химического выхода водорода (а) и метана (б) в аррениусовых координатах. $P = 1$ Гр/с.

Таблица 3. Состав и характеристика жидких продуктов разложения БП

Фракция	Пределы температуры кипения, °С	Процентное содержание, мас%	Молекулярная масса	Удельный вес	Иодное число
1	$T < 150$	8.5	90.9	0.84	120.9
2	$150 < T < 300$	20.2	129.2	0.89	90.2
3	$300 < T < 350$	18.5	162.8	0.91	84.4
4	$350 < T < 400$	23.3	223.8	0.94	82.5

активации отрыва радикалов. Перегиб в температурной зависимости $\lg W = F(1/T)$ соответствует равенству скоростей реакции отрыва и рекомбинации.

Термический распад битумных песков и получение жидких фракций

Жидкие продукты получены путем вакуумной перегонки битумных песков до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$. При разложении 100 г БП получается 17–18 мл жидких продуктов, 80 г твердого остатка и 1.3 л газа, который имеет следующий состав в (об%): H_2 30.3, CH_4

56, CO 4.6, C_2H_4 3.4, C_2H_6 6 и C_3H_8 0.15. Изучение кинетики и механизма радиационно-термического разложения жидких продуктов БП может сопровождаться трудностями, связанными со сложностью их состава и свойств, поэтому терморациолизу подвергались узкие фракции этих продуктов. Путем перегонки жидкие продукты БП разделены на четыре фракции с температурами кипения $T_1 < 150$, $150 < T_2 < 300$, $300 < T_3 < 350$, $350 < T_4 < 400^\circ\text{C}$. Содержание органических веществ в составе природных битумных песков составляет 11–25 мас%. Состав

и характеристика жидких продуктов разложения БП приводятся в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

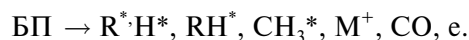
Время и температура облучения существенно влияют на скорость образования и состав газообразных продуктов терморadiационного разложения жидких фракций. При переходе от низкой температуры (200°C) к более высокой (400°C) скорость газообразования растет от 14.9×10^{15} до 21×10^{16} молек/(г·с) при разложении фракции 1. При этом в газообразных продуктах содержание водорода уменьшается с 70–78 до 40%, а этилена – возрастает от нуля до 18.2%. При $J = 1.5 \text{ мА}$, $t > 10 \text{ мин}$, $T > 200\text{--}400^\circ\text{C}$ с изменением времени облучения жидких фракций ускоренными электронами от 10 до 30 мин иодные числа уменьшаются в 2–3 раза. Это обусловлено протеканием полимеризационных процессов при терморadiационной обработке. В отсутствие ионизирующего излучения тепловое воздействие не изменяет фракционного состава жидких продуктов. В интервале температур 40–200°C при дозах $D > 100 \text{ кГр}$ протекают преимущественно процессы полимеризации, число двойных связей уменьшается. При температурах $T \sim 400^\circ\text{C}$ и малых значениях дозы преобладают процессы деструкции и дегидрирования. За счет деструктивного действия ионизирующего излучения количество легкой фракции в жидких продуктах возрастает. Полученные экспериментальные данные по разложению БП, образованию газов и жидких органических соединений позволяют установить кинетическую схему и механизм протекающих химических реакций. Основными требованиями, предъявляемыми к этому механизму, являются:

- объяснение наличия двух (прямой рост, запределение) участков в кинетических кривых накопления продуктов;

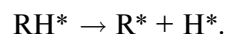
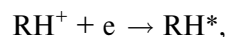
- объяснение наличия двух прямолинейных участков в температурной зависимости выхода продуктов в координатах $\lg G = F(1/T)$;

- выявление основных стадий превращения БП, т.е. выделение жидкой фракции, ее радиационно-химический распад, деструкция, полимеризация и т.п.

БП состоит из двух основных компонентов: неорганическая часть, состоящая в основном из песка и оксидов металлов, и органическая часть, состоящая из полисопряженных циклических углеводородов. При повышении температуры происходят испарение нефти и, с другой стороны, отложение кокса на поверхности оксидов. При термическом выделении органической части БП температура повышается до 400°C. В этом случае вся термически неустойчивая часть органической массы разлагается с образованием ионных и радикальных продуктов, возбужденных молекул:



Ионные продукты вступают в быстрые реакции рекомбинации с образованием радикальных продуктов:



Судьба радикальных продуктов зависит от скорости их генерации, определяемой мощностью излучения и температурой. Из кинетических данных по гамма-радиолизу БП видно, что в широком интервале изменения поглощенной дозы накопление газов при комнатной температуре происходит линейно в интервале поглощенной дозы до 90–100 кГр, что указывает на пренебрежимо малую роль вторичных реакций превращения продуктов. Путем изменения мощности дозы и температуры можно управлять направлением и скоростью радиационно-термических процессов. До температуры 400°C происходят процессы дегидрирования, и в продуктах содержание водорода достигает 56.7%. При радиационном воздействии распад происходит из возбужденного электронного состояния. При термических воздействиях распад происходит из колебательного состояния, и вероятность разделения молекул на две части выше, и преимущественно образуются тяжелые продукты. В связи с этим можно констатировать тот факт, что радиационное воздействие влияет не только на скорость реакций, но и на состав продуктов. Условия наблюдения высокого радиационного эффекта должны быть следующие:

- процесс должен протекать в цепном режиме;
- радиационная составляющая должна преобладать над термической: $W_{\text{RT}} > W_{\text{T}}$

Наиболее интересной характеристикой радиационно-термического процесса является соотношение скоростей радиационно-термического (W_{RT}) и термического (W_{T}) процессов. Математическую зависимость соотношения скоростей радиационно-термических и термических реакций можно представить следующим образом:

$$\frac{W_{\text{RT}}}{W_{\text{T}}} \sim a \frac{J^x}{A e^{-\frac{E}{T}}}$$

Здесь x – показатель степени, J – мощность излучения. В этом выражении x отражает степень зависимости радиационных реакций от мощности излучения и изменяется от 0.5 до 1. В случае квадратичного обрыва радикальных цепей $x = 0.5$, а случае линейного обрыва $x = 1$. Воздействие излучения является по существу реакцией иницирования, температура же обеспечивает снятие активационного барьера реакций продолжения цепи. При одновременном же воздействии температуры и ионизирующего

излучения в условиях протекания чисто термических реакций температура оказывает более сильное влияние, чем мощность излучения. Поэтому для наблюдения высокого радиационного эффекта необходимо использовать высокие мощности поглощенной дозы, например, поток ускоренных электронов. Вклад отдельных физических факторов (мощность дозы и температура) в образовании газов определяется соотношением T/J .

Основные стадии протекающих реакций:

- $M \rightarrow R^*$ — термическая генерация;
 БП $\rightarrow R^*, e$ — радиационная генерация;
 $R^* + R^* \rightarrow R_2$ — рекомбинация;
 $R^* + M \rightarrow \text{Продукт} + R^*$ — отрыв и цепной процесс.

Реакции рекомбинации протекают без энергии активации. Для достижения высокой скорости разложения углеводородов необходимо создать условия

для преимущественного протекания реакции отрыва, которая для углеводородов имеет энергию активации $\varepsilon = 80\text{--}90$ кДж/моль. В реакции отрыва активный легкий радикал, реагируя с исходным углеводородом, образует газы и неактивный макрорадикал, она имеет энергию активации:

$$W \sim e^{-E/RT}.$$

Зависимость интервала температуры от мощности дозы, а также зависимость мощности дозы от температуры можно представить в следующем виде:

$$\frac{(K_{03} e^{-\varepsilon_3/RT} [M])^2}{G K_2 \times 10^{-2}} \geq \Delta I \geq \frac{A e^{-\varepsilon_0/RT} [M]}{G \times 10^{-2}}$$

$$\frac{\varepsilon_0}{R \ln \frac{A[M]}{G I \times 10^{-2}}} \geq \Delta T \geq \frac{\varepsilon_3}{R \ln \frac{K_{03}[M]}{\sqrt{G I \times 10^{-2} K_2}}}$$

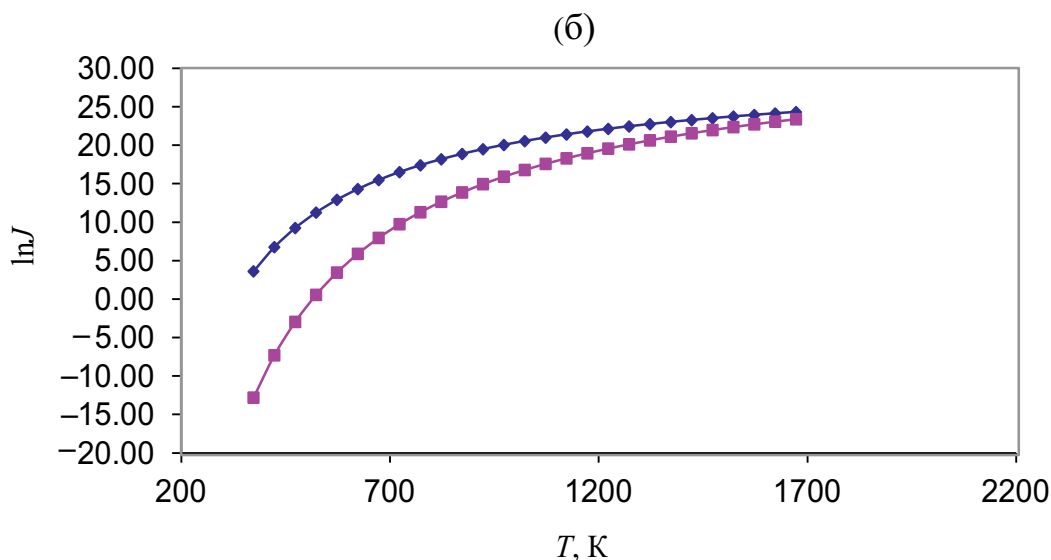
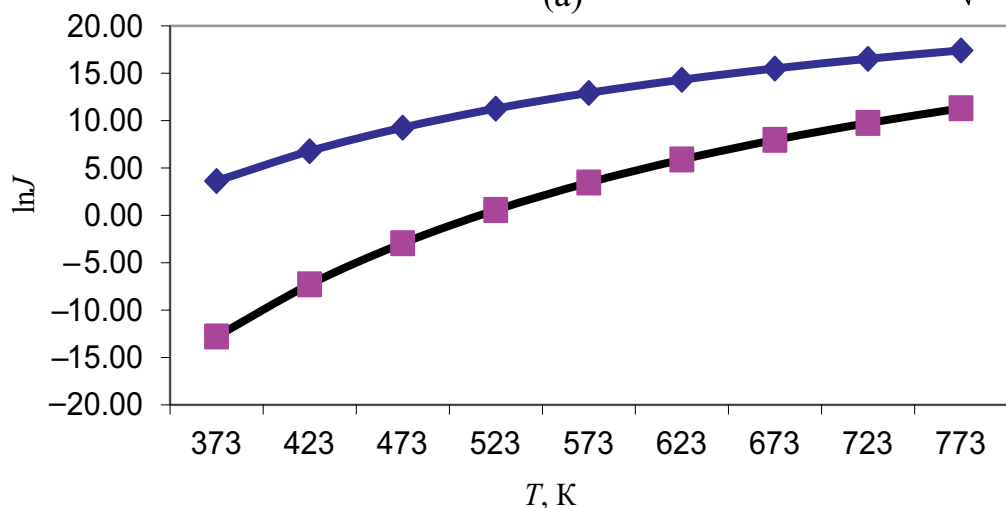


Рис. 8. Зависимость интервала мощности дозы от температуры.

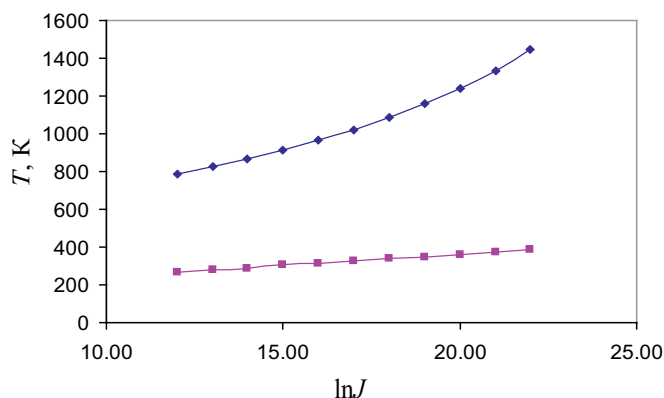


Рис. 9. Зависимость интервала температуры от мощности дозы.

Графические изображения этих зависимостей приведены на рис. 8 и 9.

При расчетах использованы константы скоростей газофазных реакций. Вместе с тем, в облучаемой системе одновременно существуют твердые, жидкие и газовые продукты, но из-за отложения кокса на поверхности твердых частиц они не могут активно принимать участие в химических реакциях. Ширина интервала мощности дозы и температуры с повышением температуры сужается и в области 1300°C приравняется нулю. При 1000°C независимо от мощности ионизирующее излучение не влияет на протекание реакции.

Таким образом, способ разложения БП пучком ускоренных электронов имеет явное преимущество перед другими способами. Выход легких углеводородов возрастает, снижается температура процесса на 300°C. Это обусловлено миграцией возбуждения, вызванного электронами высокой энергии как внутри, так и между молекулами, и сбрасыванием энергии в места с наиболее слабой связью. В результате повышается вероятность распада органической части БП. Следовательно, происходит адресная передача энергии к наиболее реакционным сегментам соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения водорода, углеводородных газов и олефиновых углеводородов из битумных песков необходимо совместное воздействие ионизирующего излучения и температуры.

Для предотвращения рекомбинационных процессов разрыва цепи при совместном воздействии тепла и радиации определены интервалы температуры и мощности дозы для выявления наибольших значений надтепловых эффектов в процессах газообразования.

В температурном интервале 40–150°C возрастание выхода газов с энергией активации 5–6 кДж/моль связано с ускорением диффузионных

процессов активных частиц; при интервале 150–400°C повышение выхода газов с энергией активации 60–80 кДж/моль связано с преимущественным протеканием реакций отрыва с участием радиационно-генерированных частиц, при температурах выше 400°C помимо радиационно-термических реакций начинают протекать чисто термические реакции с энергией активации 300 кДж/моль.

Радиационный энерговклад составляет 8–10% тепловой энергии, а выход газовых продуктов в 70–80 раз превышает выход газов в чисто термических процессах. При термическом разложении БП до 400°C выделяются 90–100 мл/кг жидких продуктов, 6.5 л/кг газообразных продуктов (объем: H_2 30.3, CH_4 56, CO 4.6, C_2H_4 3.4, C_2H_6 6, C_3H_8 0.15) и 900 г/кг твердого остатка.

В определенных условиях путем гидрооблагораживания из битумных песков можно получить высококачественные моторные топлива, масла, кокс и битум. Светлые жидкие продукты можно использовать в качестве моторного топлива, газы — как энергетическое топливо, а отработанный песок можно применять в дорожном строительстве.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев А. // Президентская библиотека АР. 2010. № 1 (5). С. 10.
2. Алиев А.А., Аббасов О.Р., Гусейнов А.Р., Балоглазов Э.Э., Ахундов Р.В. // Труды молодых ученых. Баку, 2012. № 5. С. 66–78.
3. Общие сведения о битумах. URL: <http://www.trader-oil.ru/informatsiya/bitumy-info/obshchayainformatsiya-o-bitumakh/>
4. Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. // Вестн. КНИТУ. 2013. N 3. С. 217–221.
5. Онгарбаев Е.К., Иманбаев М., Тилеуберди Е., Головкин А.К. // Горение и плазмохимия. 2017. Т. 15. № 2. С. 148–155.
6. Таубаева Г.Ж., Буканова С.К., Буканова А.С., Кайрлиева Ф.Б. // Молодой ученый. 2022. № 11 (406). С. 1–6.
7. Ишмухамедова Н.К., Шакуликова Г.Т., Каримов О.Х., Шпынева М.А. // Нефтегазовое дело. 2022. Т. 20. № 2. С. 58–66.
8. Онгарбаев Е.К., Досжанов Е.О., Мансуров З.А. НАЗВАНИЕ ИСТОЧНИКА? Алматы: Казак, 2017. 498 с.
9. Шоймуратов Т.Х., Юсупов Ш.К. // Матер. республиканской научной и научно-практической конференции “Актуальные проблемы геологического

- образования в республике и перспективы развития наук о Земле". Ташкент, 2020. С. 245–249.
10. Ишмухамедова Н.К. // Нефть и газ. 2021. № 4(124). С. 80–90.
 11. Калимуллаулы Е., Онгарбаев Е., Тилеуберди Е., Иманбаев Е., Мансуров З.А. // Горение и плазмохимия. 2021. Т. 19. № 4. С. 41–45.
 12. Sultanov F., Tileuberdi Ye., Imanbayev Ye., Ongarbayev Ye., Tuleutaev B., Mansurov Z., Khasseinov K. // J. Petrol. Environ. Biotechnol. 2015. Vol. 6. N 5. P. 61.
 13. Мансуров З.А., Онгарбаев Е.К., Смагулова Г., Тилеуберди Е., Байкенов М.И., Кайдар Б.Б. // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. № 5. С. 576–590.
 14. Ермекова А.С., Тилеуберди Е., Онгарбаев Е.К., Масалимова Б.К. // Новости науки Казахстана. 2021. № 2(149). С. 237–244.
 15. Пикаев А.К. // ХВЭ. 2001. Т. 35. № 3. С. 175–187.
 16. Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S. // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 100. P. 70–78.
 17. Okawa H., Hosokawa R., Saito T., Nakamura T., Kawamura Y. // Proc. Symp. on Ultrasonic Electronics. 2010. Vol. 31. P. 373–374.
 18. Parkinson G. // Chem. Eng. 2002. Vol. 109. N 5. P. 27–31.
 19. Minoz V.A., Kasperski K.L. // Petrol. Sci. Technol. 2003. Vol. 21. N 9. P. 1509–1529.
 20. Junaid A.S.M., Street C., Wang W., Rahman M.M., An W., McCaffrey W.C., Kuznicki S.M. // Fuel. 2012. Vol. 94. P. 457–464.
 21. Fumoto E., Sato S., Takanohashi T. // Energy Fuels. 2011. Vol. 25. P. 524–527.
 22. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Захаров З.Ш. // Хим. безопасность. 2024. Т. 8. N 1. С. 92–108.
 23. Jabbarova L.Yu., Mustafaev I.I., Gasanalieva N.N. // Radiochemistry. 2023. Vol. 65. N 6. P. 584–592.
 24. Jabbarova L.Yu., Mustafaev I.I., Ibadov N.A. // J. Appl. Spectrosc. 2022. Vol. 89. P. 418–425.

Optimal Temperatures and Dose Rates in Radiation-Thermal Processing of Oil Bitumen Sands

L. Yu. Jabbarova^{a,*} and I. I. Mustafaev^b

^a*Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, F. Agayeva str. 9, Baku, AZ1143 Azerbaijan*

^b*Azerbaijan University of Architecture and Construction, Baku, AZ1143 Azerbaijan*

*e-mail: clala@mail.ru

Received July 12, 2024; revised August 15, 2024; accepted August 16, 2024

The article presents the results of studies of the effect of heat and ionizing radiation on oil extraction from natural bitumen sands (BS) of Azerbaijan. The combined effect of heat (20–500°C) and ionizing radiation at dose rates of 1 and 470 Gy/s was studied. The reactions of radical products generated by ionizing radiation depend on the temperature and rate of their generation, determined by the radiation power. The ratio of the rates of thermal and radiation-thermal reactions is the most universal characteristic. This value is a function of temperature and dose rate. The temperature and dose rate intervals for radiation-thermal processing of oil bitumen sands are calculated. The results obtained allow us to estimate the possibility of obtaining oil products by the radiation-thermal (RT) method. The use of radiation technologies for the organization of industrial production of synthetic oil from natural bitumen sands and heavy oils will have a positive effect from the point of view of environmental protection, since materials that pollute the environment are used in the production of electricity

Keywords: natural bitumen sands, heavy oils, radiation-thermal processing