

кБк/кг для α -излучателей и 1,0 кБк/кг для трансураниевых радионуклидов, не подлежат дальнейшему использованию без предварительной их дезактивации. Это относится и к пирохлоровому концентрату, который может быть отнесен по его удельной активности к IV классу минерального сырья в соответствии с п. 5.2 СП 2.6.1.2800-10 «Гигиенические требования по ограничению облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения».

Для дезактивации пирохлорового концентрата использован метод сернокислотной обработки при $t=140-160^\circ\text{C}$ в сочетании с водным выщелачиванием [1]. Непосредственная сульфатизация концентрата сопровождается из-за высокого содержания в нем апатита и монацита, по данным рентгенографического анализа, образованием труднорастворимого фосфата ниобия.

Список литературы

1. Лихникевич Е.Г. // Разведка и охрана недр, 2015.– Т.1.– №5.– С.57–58.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

И.Р. Подойников

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, egorov@tpu.ru

При современном уровне прогресса для обеспечения высокой жизнедеятельности, важную роль играют различные источники питания электрической энергии. Одним из таких источников являются аккумуляторы, используемые практически во всех отраслях теле и радиокommunikаций. Наиболее часто в таких устройствах применяют литий-ионные (Li-ion) аккумуляторы. Принцип их работы основан на взаимодействии электродов (отрицательного электрода – углеродистый материал, положительного – оксид кобальта) с ионами лития.

При рассмотрении принципа работы в литий-ионном аккумуляторе для уточнения позиций атомов в структуре привлекается «изотопное контрастирование», особенно если длины рассеяния изотопов имеют не только заметно разные величины, но и разные знаки. Так, для изотопов лития $b=2,00$ для ${}^6\text{Li}$ и $b=-2,22$ для ${}^7\text{Li}$ [1].

Целью данной работы является исследование свойств ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на

В связи с этим, для получения кондиционного по лимитируемым примесям концентрата сернокислотной обработке должна предшествовать операция обесфосфоривания.

Установлено, что предварительное обесфосфоривание пирохлорового концентрата (18% HCl) с последующей низкотемпературной сульфатизацией ($140-160^\circ\text{C}$) и водным выщелачиванием сульфатной массы при $t=85^\circ\text{C}$ и остаточной кислотностью ~ 100 г/л по серной кислоте обеспечивает высокую степень извлечения в раствор и урана ($\sim 77\%$) и тория ($> 60\%$). Ниобий концентрируется в нерастворимом остатке, используемом для выплавки феррониобия с содержанием $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 42,44\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,16\%$, $\text{U}_3\text{O}_8 - 0,008\%$, $\text{ThO}_2 - 0,03\%$ по стандартной технологии.

их структурные, колебательные и термические свойства.

Для синтеза $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ использовали гидроксид LiOH производства ПАО «НЗХК», обогащенный по ${}^7\text{Li}$ (99,9%) или по ${}^6\text{Li}$ (90,5%), который растворяли в хлорной кислоте HClO_4 (чда). После удаления при нагревании избытка HClO_4 , полученные соли перекристаллизовывали из дистиллированной воды и сушили при комнатной температуре на воздухе.

Рентгенографическое исследование поликристаллов проведено на дифрактометре Shimadzu XRD7000 (CuK α -излучение, Ni – фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). После истирания всухую, образцы были приготовлены тонким слоем на гладкой стороне пластинки, изготовленной из плавленого кварца. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Для образца ${}^{\text{nat}}\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ дополнительно исследовали образец с внутренним эталоном. Полнопро-

фильное уточнение интервала $62-70^\circ 2\theta$ (шаг съемки $0,03^\circ$, время накопления в точке 30 с) выполнено по программе PCW. В качестве стартовой модели использовали кристаллоструктурные данные $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [2]. Профили отражений описывали функцией Лоренца. Полученные положения максимумов отражений (410) и (004), после введения поправок на эталон Si ($a=5,4309$, $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$), были использованы для вычисления параметров элементарной гексагональной ячейки.

Полученные результаты рентгеноструктурного анализа ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и ${}^{\text{nat}}\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ совпадают с литературными данными для ${}^{\text{nat}}\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($a=7,716 \text{ \AA}$, $c=5,450 \text{ \AA}$, $V_{\text{cp}}=281,00 \text{ \AA}^3$). Значения для ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с учётом погрешностей принимают близкие значения, т.е. схожие структурные параметры.

Анализ, проведённый на Раман-микроскопе LabRAM HR Evolution, Horiba от 100 до 4000 cm^{-1} при комнатной температуре с разрешением 1 cm^{-1} , Ar^+ -ионный лазер ($\lambda=488 \text{ nm}$, 10 мВт), при регистрации КР-спектров в геометрии обратного рассеяния, показал, что при изотопном

замещении ${}^6\text{Li}-{}^7\text{Li}$ незначительно изменяются положения линий валентных и деформационных колебаний обеих групп атомов, что указывает на малое влияние атомов лития на эти колебания. Полученные данные совпали с литературными [3].

Анализ кинетических зависимостей выделения H_2O , который показал, что отщепление молекул H_2O для изотопозамещенных перхлоратов лития происходит не одинаково. Представленные кривые имеют два пика, но если пик, ответственный за отщепление третьей молекулы воды для ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ заканчивается при 170°C , то для ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ он более продолжителен и удаление H_2O происходит при более высоких температурах.

Исследование свойств ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показало, что их структурные и колебательные свойства отличаются незначительно. Различие в поведении изотопозамещенных перхлоратов лития при нагревании может быть объяснено существованием более сильной связи между атомами лития и молекулами воды в моногидрате ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Список литературы

1. Балагуров А.М., Бобриков И.А., Самойлова Н.Ю., Дрожжин О.А., Антипов Е.В. // *Успехи химии*, 2014. – Т.83. – №12. – С.1181–1203.
2. Lundgren J.O., Liming R., Tellgren R. // *Acta Crystallogr. Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1982. – P.1151–1154.
3. Chabanel M., Legoff D., Touaj K. // *Soc. Faraday Trans.*, 1996. – №92. – P.4199–4205.

КОНВЕРСИЯ UF_4 В U_3O_8 ИЛИ UO_2

Г.Д. Поленов

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Чижевская

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь 9, chizh@rctu.ru

В настоящее время в мире накоплено значительное количество обедненного гексафторида урана (ОГФУ), являющегося побочным продуктом процесса обогащения UF_6 по изотопу ${}^{235}\text{U}$. ОГФУ хранят в цилиндрических стальных контейнерах под открытым небом. В связи с этим предложено конвертировать ОГФУ в более безопасную с точки зрения хранения форму – обедненный тетрафторид урана (ОТФУ, UF_4) или в оксиды (U_3O_8 , UO_2). В известных способах конверсии взаимодействие компонентов протекает при достаточно высоких температурах, что, учитывая коррозионную активность среды реакции,

предполагает использование для аппаратурного оформления процесса дорогостоящих конструкционных материалов на основе никеля [1].

Разработанный в РХТУ им. Д.И. Менделеева вариант конверсии ОТФУ в оксиды урана обеспечивает существенное снижение температуры твердофазного взаимодействия за счет механоактивации одного из компонентов – кварца, что позволяет проводить процесс в оборудовании из нержавеющей стали. Повышение реакционной способности механоактивированного кварца обусловлено переходом его в метастабильный β -кристобалит. Дополнительно снизить темпе-