

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 9

Москва
2019

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

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

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII,
У78 № 9 (219). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 112 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2019», XXXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

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

Фролова А.В., Данилов С.С., Куликова С.А., Тюпина Е.А. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАТРИЙАЛЮМОЖЕЛЕЗОФОСТАНОГО СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ПЕРРЕНАТ КАЛИЯ	7
Гришина Я.С., Обручиков А.В. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОГО СЛОЯ НИТРАТА СЕРЕБРА НА ИНЕРТНОМ НОСИТЕЛЕ ...	10
Лысковцева Е.О., Власенкова А.А., Обручиков А.В. СОРБЦИЯ РАДИОИОДА НА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕМ УГЛЕРОДНОМ МАТЕРИАЛЕ «УВИС»	13
Власенкова А.А., Обручиков А.В. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ УЛАВЛИВАНИЯ МЕТИЛИОДИДА УГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ, ИМПРЕГНИРОВАННЫМ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНОМ И ИОДИДОМ БАРИЯ	16
Нгуен Тхи Иен Хоа, Горячева А.А., Степанов С.И. СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ γ (III) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-ТБФ	19
Иванов П.И., Пьянин Д.В., Пузанова Н.Д., Хорошилов А.В. ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА УРАВНОВЕШИВАНИЯ ФАЗ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ БОРА В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ- ЖИДКОСТЬ	22
Хтет Йе Аунг, Бояринцев А.В., Степанов С.И. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЗЭ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ В КАРБОНАТНЫЕ И ХЛОРИДНО- КАРБОНАТНЫЕ РАСТВОРЫ В УСЛОВИЯХ КАРБОНИЗАЦИИ	25
Кондакова Ю.В., Покальчук В.С., Шестаков И.А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ.....	28
Антропова И.Г., Кошкина О.А., Смолянский А.С. ФОТОБИОСИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКТА ЛИСТЬЕВ РАСТЕНИЯ <i>MURRAYA PANICULATA</i>	31
Арсентьев М.А., Полунин К.С., Рындя С.М., Смолянский А.С. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОРАДИАЦИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	34
Вацура Ф.Я., Тарганов И.Е., Кадирбеков А.А., Пьяе Пьо Аунг, Трошкина И.Д. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА РАФИНАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИН	37

Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Трошкина И.Д. АДСОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	40
Нгуен Тхи Иен Хоа, Гавриченко Н.В., Степанов С.И. СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ СЕ(ІІІ) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-ТБФ	43
Хтет Йе Аунг, Бояринцев А.В., Степанов С.И. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ АЛЮМИНИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И ФТОРИДА НАТРИЯ	46
Жуков А.В., Демина А.Ю., Исаченков М.В., Чижевская С.В. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ МЕХАНООБРАБОТКИ ПОРОШКОВ YAG:ER, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫМ МЕТОДОМ	49
Йе Ко Ко Хтун, Жуков А.В., Йе Хтет Аунг, Чижевская С.В. СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ РАСТВОРА	52
Мосеева В.С., Букин А.Н., Смирнов Т.А. ВЕРХНИЙ УЗЕЛ ОБРАЩЕНИЯ ПОТОКОВ ДЛЯ УСТАНОВКИ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НА БАЗЕ СЕСЕ ТЕХНОЛОГИИ	55
Чеботов А.Ю., Герман М.Н., Растунова И.Л. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАССООБМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД В КОНТАКТНОМ УСТРОЙСТВЕ МЕМБРАННОГО ТИПА.....	58
Вораксо И.А., Кудинова Е.С., Панюкова Н.С., Нестерова Н.И., Боева О.А. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА РАЗМЕРОМ 5–7 НМ В РЕАКЦИИ ГОМОМОЛЕКУЛЯРНОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА.....	61
Кудинова Е.С., Вораксо И.А., Панюкова Н.С., Нестерова Н.И., Боева О.А. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛИ, В РЕАКЦИИ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ	63
Иванов П.И., Пьянин Д.В., Пузанова Н.Д., Хорошилов А.В. КОЭФФИЦИЕНТ ЭКСТРАКЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ИЗОТОПОВ БОРА В СИСТЕМЕ ВОДА-БОРНАЯ КИСЛОТА-ДИ-Н-БУТИЛАМИН.....	65

**Специальная химия, пожарная и промышленная безопасность
(технологии и материалы специального и двойного назначения,
пожаро- и взрывобезопасность)**

Гулаков М.Ю., Соколов В.В., Шепелев Ю.Г. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ	69
--	----

До Т.Х., Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Протасова А.К. ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА Д- ЦИКЛОСЕРИНА.....	72
Журавлева К.А., Кондакова Н.Н., Козлов А.А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ЭПОКСИУРЕТАНОВЫМИ КАУЧУКАМИ.....	75
Муляшов Н.Д., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Рудаков Г.Ф., Глушкин С.В., Бузлаев А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СШИТЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ КАБЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ	78
Ньи Ньи Аунг, Хту Мьат Ко Ко, Веселова Е.В., Юдин Н.В. СИНТЕЗ 5,6-ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА.....	80
Рукина А.М., Сизов В.А., Денисюк А.П. ВЛИЯНИЕ МАЛОТОКСИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ НИЗКОКАЛОРИЙНОГО ТОПЛИВА.....	84
Смирнова А. Д., Синдицкий В. П., Филатов С.А., Александрова Н. С. , Шереметев А.Б. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ 4,6,8-ТРИНИТРО- 4,5,7,8-ТЕТРАГИДРО-6Н-ФУРАЗАНО-[3,4-F]-1,3,5-ТРИАЗЕПИНА.....	87
Нгуен Зюи Туан, Денисюк А.П. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТА БАРИЯ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ.....	90
Нгуен Суан Тхань., Ву К.Т., Юдин Н.В. КИНЕТИКА НИТРОВАНИЯ 4,6-ДИГИДРОКСИПИРИМИДИНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ АЗОТА.....	93
Урядникова В.С., Сизов В.А., Денисюк А.П. ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОФИЛЬ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОКАЛОРИЙНОГО ПОРОХА.....	96
Хвостанцева К. Н., Райкова В. М.,Акинин Н. И. ОЦЕНКА ВЗРЫВООПАСНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ОБОРУДОВАНИИ	99
Хина А.Г., Сизов В.А. ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВ РАЗЛИЧНОЙ КАЛОРИЙНОСТИ	102
Хту Мьат Ко Ко, Ньи Ньи Аунг, Чжо Тху Раин Соз, Веселова Е.В., Юдин Н.В. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНОВ	105
Шушпанов А.Н., Казантинова М.М., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ НАФТОХИНОНДИАЗИДНОГО ФОТОРЕЗИСТА.....	108

**Инженерная физическая химия (радиационная
химия, химия и технология изотопов и редких
элементов)**

УДК 621.039.73

Фролова А.В., Данилов С.С., Куликова С.А., Тюпина Е.А.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАТРИЙАЛЮМОЖЕЛЕЗОФОСТАНОГО СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ПЕРРЕНАТ КАЛИЯ

Фролова Анна Владимировна, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Данилов Сергей Сергеевич, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии,
e-mail: danilov070992@gmail.com;

Куликова Светлана Анатольевна, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии,
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия;
119991, Москва, ул. Косыгина, д.19;

Тюпина Екатерина Александровна, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Синтезированы образцы натрийалюможелезофосфатного стекла, содержащие 1, 3 и 6 масс. % рения в форме перрената калия. Рений использовался в качестве имитатора радиоактивного технеция. Состав образцов подтвержден методом рентгенофлуоресцентного анализа. Изучение структуры полученных образцов проводили методом рентгеновской дифракции, гидролитическую устойчивость исследовали в соответствии с международным стандартом PCT при повышенной температуре.

Ключевые слова: алюмофосфатное стекло, технеций, рений, иммобилизация, структура, гидролитическая устойчивость.

STUDY OF STRUCTURE AND HYDROLITIC STABILITY SODIUMALUMINUMIRONPHOSPHATE GLASS CONTAINING POTASSIUM PERRHENATE

Frolova A.V., Danilov S.S.*, Kulikova S.A.*, Tyupina E.A.

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

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

Samples of sodialuminumironphosphate glass containing 1, 3 and 6 wt% rhenium in the form of potassium perrhenate were synthesized. Rhenium was used as a simulator of radioactive technetium. The samples composition was confirmed by X-ray fluorescence analysis. Study of obtained samples was conducted by the method of X-ray diffraction, hydrolytic stability was studied in accordance with the international PCT test at elevated temperature.

Key words: aluminumphosphate glass, technetium, rhenium, immobilization, structure, hydrolytic stability.

Введение

Наиболее распространенным и используемым в промышленных масштабах методом иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) является остекловывание. В мире широкое применение нашли боросиликатные стекла (температура синтеза (1150-1250)°C), а в России на ФГУП ПО «Маяк» - алюмофосфатное стекло (температура синтеза (900-1000)°C). Для отверждения железосодержащих ВАО нами был разработан состав натрийалюможелезофосфатного (НАЖФ) стекла системы, мол. %: 40Na₂O-10Al₂O₃-10Fe₂O₃-40P₂O₅, обладающий высокой кристаллизационной и гидролитической устойчивостью [1,2]. В составе ВАО содержится большое количество продуктов деления, в том числе Тс-99 с большим периодом полураспада (T_{1/2} = 213000 лет), например, содержание Тс-99 в отработавшем ядерном топливе

ВВЭР-1000 1,38 мг на 1 г U спустя 8 лет выдержки [3]. Летучесть большинства соединений Тс осложняет его иммобилизацию в боросиликатное стекло, так температура кипения Тс₂O₇ составляет 311°C, а ТсO₂ сублимируется при 900-1000°C. Исследования показали, что более 90% Тс-99 при включении в боросиликатное стекло улетучивается [4]. Следовательно, актуальной задачей является изучение возможности иммобилизации Тс в НАЖФ стекло, имеющее более низкую температуру синтеза.

Экспериментальная часть

Синтез натрийалюможелезофосфатных стекол, содержащих 1, 3 и 6 масс. % Re, проводили путем добавления к шихте (NaPO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃) перрената калия KReO₄, температура плавления которого составляет 1000°C с последующим плавлением смеси при температуре 950°C в течение 60 мин в

высокотемпературной лабораторной электропечи SNOL 30/1300 (АВ «UMEGA», Литва). Полученный расплав выливали на поддон из нержавеющей стали для быстрого охлаждения на воздухе. Состав шихты приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав шихты

Реагент	Содержание, масс. %
NaPO ₃	75,72
Al ₂ O ₃	9,46
Fe ₂ O ₃	14,82

Степень включения рения в стекло определяли рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) образцов с использованием спектрометра Axios Advanced PW 4400/04 (PANalytical B.V., Нидерланды) с программным обеспечением Philips Super Quantitative & IQ Software 2001.

Фазовый состав синтезированных стекол определяли методом рентгеновской дифракции (РД) с использованием рентгеновского дифрактометра Ultima-IV (Rigaku, Япония). Расшифровку рентгенодифракционных данных проводили с использованием программного пакета Jade 6.5 (MDI, США) с подключенной порошковой базой данных PDF-2.

Гидролитическую устойчивость определяли в соответствии с международной методикой РСТ [5]

Таблица 2. Химический состав стекла по результатам РФА

Образец	Концентрация, масс. %						
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Re
1%Re	21,34	8,00	1,17	49,67	0,63	18,66	0,53
3%Re	20,04	8,20	2,13	48,08	1,01	18,32	2,23
6%Re	20,36	8,23	0,60	48,45	1,40	17,85	3,11

Дифрактограммы синтезированных образцов представлены на рис. 1 (за исключением дифрактограммы образца 1%Re вследствие ее полной идентичности образцу 3%Re). Установлено, что образцы 1%Re и 3%Re рентгеноаморфны и однородны, в то время как образец 6%Re состоит из двух фаз – матричной стеклофазы и фазы KReO₄, что подтверждается данными в работе [6].

Результаты по изучению гидролитической устойчивости образцов стекла по методу РСТ представлены в табл. 3. Определено, что скорость

при повышенной температуре (90°C) в течение 7 сут. Анализ растворов после выщелачивания проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП) на плазменном спектрометре iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, Великобритания).

Скорость выщелачивания элементов рассчитывали по формуле:

$$LR_i = \frac{m_i}{M_{0,i} \cdot S},$$

где m_i – масса элемента, выщелоченная за 7 сут, г;
 $M_{0,i}$ – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г;

S – площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, см².

Результаты и обсуждение

Результаты РФА приведены в табл. 2. Установлено, что степень включения рения в стекло составляет более 50%, причем наибольшее значение (более 70%) наблюдается в образце, содержащем 3 масс. % Re (3%Re). Обнаружена примесь SiO₂ (до 2,13 масс. %), что связано с его переходом в расплавы из кварцевых тиглей, используемых для синтеза стекла. Содержания матрицеобразующих компонентов (Na₂O, Al₂O₃, P₂O₅, Fe₂O₃) соответствуют расчетным данным.

выщелачивания рения из изученных образцов составляет 10⁻⁶ - 10⁻⁵ г/(см²·сут), что сравнимо со значением скорости выщелачивания технеция из высокотемпературного боросиликатного стекла, содержащего ~0,1% Tc (LR_{Tc} > 10⁻⁶ г/(см²·сут) [7,8]). Установлено, что скорость выщелачивания структурообразующих элементов (Na, Al, Fe, P) не изменяется в зависимости от количества добавленного рения и составляет около 10⁻⁶ г/(см²·сут) и соответствует скорости выщелачивания компонентов из базового состава стекла [1].

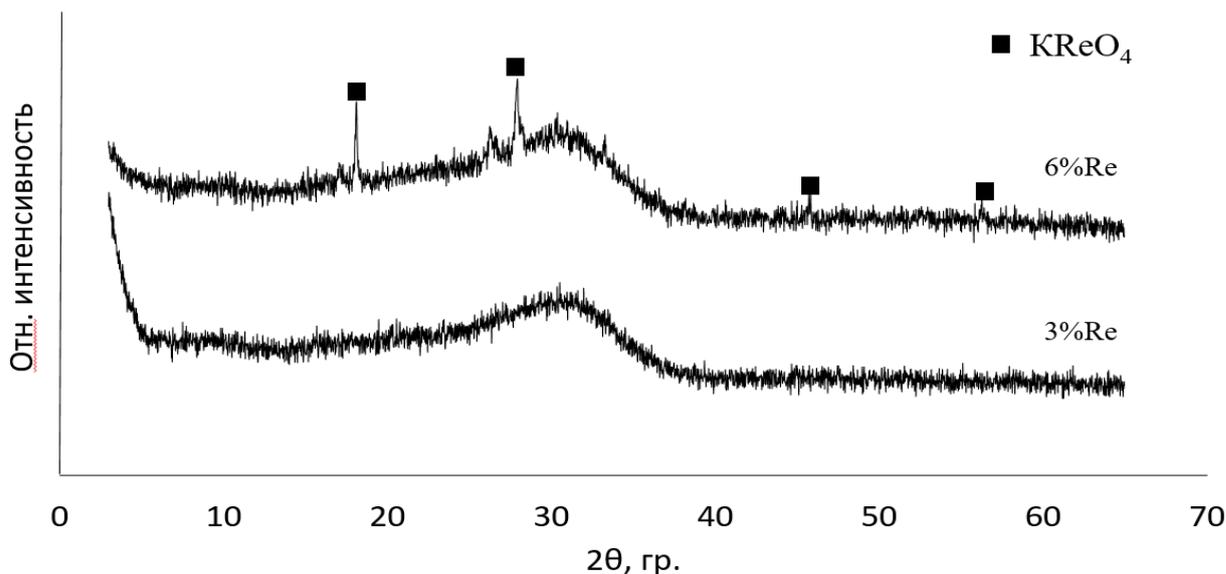


Рис.1. Дифрактограмма образцов НАЖФ стекол

Таблица 3. Гидролитическая устойчивость образцов НАЖФ стекла

Элемент	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)		
	1%Re	3%Re	6%Re
Al	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Na	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$
P	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Re	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, показано, что НАЖФ стекло обладает высокой гидролитической устойчивостью, в том числе при включении до 6 масс.% Re, несмотря на фазовое разделение данного образца и выделения $KReO_4$ в отдельную фазу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00554 мол_а).

Список литературы

1. Стефановский С.В., Стефановская О.И., Винокуров С.Е. и др. Фазовый состав, структура и гидролитическая устойчивость стекол системы $Na_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5$ при замещении Al_2O_3 на Fe_2O_3 // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 4. С. 295-301.
2. Куликова С.А., Данилов С.С., Тюпина Е.А. и др. Разработка натрий-алюмо-железофосфатных стекломатериалов для иммобилизации высокоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. №. 6 (165). С. 7-9.
3. Федоров Ю.С., Куляко Ю.М., Блажева И.В. и др. Растворение ОЯТ ВВЭР-1000 в слабокислом растворе нитрата железа и извлечение актинидов и редкоземельных элементов растворами ТБФ // Радиохимия. 2016. Т. 58. №3.– С. 229-233.
4. Soderquist Ch.Z., Schweiger M.J., Kim D.S. et al. Redox-dependent solubility of technetium in low activity waste glass // Journal of Nuclear Materials. 2014. V. 449. N 1-3. P. 173-180.
5. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). ASTM Standard C 1285-94, ASTM, Philadelphia. 1994.
6. Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sadykanova S.E. et al. Purification of Ammonium Perrhenate Solutions from Potassium by Ion Exchange // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2017. V. 38. N 5. P. 284-291.
7. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Омеляненко Б.И. Об изоляции долгоживущего технеция-99 в консервирующих матрицах // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. № 4. С. 291-307.
8. Pirlet V., Lemmens K., Van Iseghem P. Influence of the nearfield conditions on the mobile concentrations of Np and Tc leached from vitrified HLW // Proceed. of sympos. "Sci. Bas. Nucl. Waste Management XXVIII". Warrendale: MRS. 2004. V. 824. P. 385.

УДК 621.039.7

Гришина Я.С., Обручиков А.В.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОГО СЛОЯ НИТРАТА СЕРЕБРА НА ИНЕРТНОМ НОСИТЕЛЕ

Гришина Яна Сергеевна, студент 4 курса Института материалов современной энергетики инанотехнологии;
Обручиков Александр Валерьевич, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии,
 e-mail: alexobruich@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Методом химического восстановления получен тонкий слой Ag на оксидной керамике. Установлено, что единственным продуктом взаимодействия паров азотной кислоты с металлическим серебром и оксидом серебра (I) является AgNO₃. Показано, что в условиях проведения эксперимента скорость превращения серебра как металлического, так и оксида в нитрат одинаковы.

Ключевые слова: нитрат серебра; химическое восстановление; серебрясодержащие иодные сорбенты

THE OBTAINING A THIN LAYER OF SILVER NITRATE ON AN INERT MATERIAL

Grishina Y.S., Obruchikov A.V.

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

A thin layer of Ag on the oxide ceramics was obtained by the method of chemical reduction. It was established that the only product of the interaction of nitric acid vapors with metallic silver and silver oxide (I) is AgNO₃. It is shown that under the experimental conditions, the rate of conversion of silver, both metallic and oxide, to nitrate is the same.

Keywords: silver nitrate; chemical reduction; silver-containing iodine sorbents.

Введение

Удаление радиоактивных форм иода на атомных станциях и предприятиях ядерной отрасли эффективно осуществляется сорбентами, импрегнированными нитратом серебра, например, «Силоксид» и АС6120 – гранулированные сорбенты на основе силикагеля [1,2]. В качестве пористого неорганического носителя для сорбентов широко применяются также различные цеолиты и оксиды металлов (Al₂O₃, TiO₂). Такие сорбенты эффективно улавливают из паровоздушных потоков различные формы иода с коэффициентом очистки более 10⁴ [3]. Нанесение серебра обычно проводится пропиткой носителя раствором AgNO₃ с последующим высушиванием. При этом серебро не образует непрерывной пленки, а выделяется в виде отдельных кристаллов AgNO₃, что обуславливает низкую степень использования поверхности сорбента. Это также приводит к существенному перерасходу серебра, которое приводит к увеличению стоимости таких сорбентов.

Целью настоящей работы была разработка способа получения равномерного тонкого слоя азотнокислого серебра на поверхности оксидной керамики.

Методика работы

В качестве инертного носителя для нанесения серебра была выбрана керамика на основе оксида алюминия. Для удаления органических загрязнений с поверхности керамики ее кипятили в течение 10-15 мин в 10% растворе едкого натра. Нанесение металлического серебра на подготовленную поверхность керамики проводили химическим восстановлением аммиачного комплекса серебра

сахарозой. Для этого образцы керамики помещали в стеклянные стаканы с раствором, содержащим AgNO₃ и NH₄NO₃, куда затем при перемешивании последовательно добавляли рассчитанное количество растворов NaOH и восстановителя. Полноту реакции восстановления металла определяли визуально по реакции пробы раствора с соляной кислотой. В ранней работе [4] было установлено оптимальное мольное соотношение исходных компонентов: AgNO₃ : NH₄NO₃ : NaOH : C₁₂H₂₂O₁₁ = 1.0 : 3.2 : 6.6 : 1.2-3.0.

Окисление металлического серебра проводили в парах концентрированной азотной кислоты в герметично закрытом эксикаторе. Контроль химического процесса осуществляли путем одновременного окисления нескольких подготовленных проб серебрясодержащей керамики с последующим количественным определением нитрата в разные временные интервалы. Для сравнения скорости образования AgNO₃ также была подготовлена серия образцов керамики, содержащей оксид (I) серебра. Окисление до оксида проводили погружением серебрясодержащей керамики в водный раствор, содержащий 4 г/л KMnO₄ и 4 г/л NaOH, в течение полутора часов [5]. Отмытые и высушенные образцы с оксидом серебра также затем помещали в эксикатор с азотной кислотой.

Количество образовавшегося AgNO₃ в керамике определяли путем растворения его в дистиллированной воде с последующим титрованием по методу Фольгарда [6]. Для этого был приготовлен стандартный раствор роданида аммония с концентрацией ~1.8 мг/мл и установлен его стандарт-титр по известной навеске

азотнокислого серебра.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

На рис. 1 представлены изображения поверхности керамики после нанесения серебра, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Видно, что образец покрыт слоем восстановившегося серебра достаточно равномерно. Слой состоит из плотно упакованных частиц Ag

сферической формы с размером 100-150 нм.

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы порошка металлического серебра после окисления его в течение 10, 20, 60, 90 и 180 минут. Видно, что процесс протекает достаточно быстро, последние следы рефлексов Ag на дифрактограмме практически исчезают после полутора часов окисления.

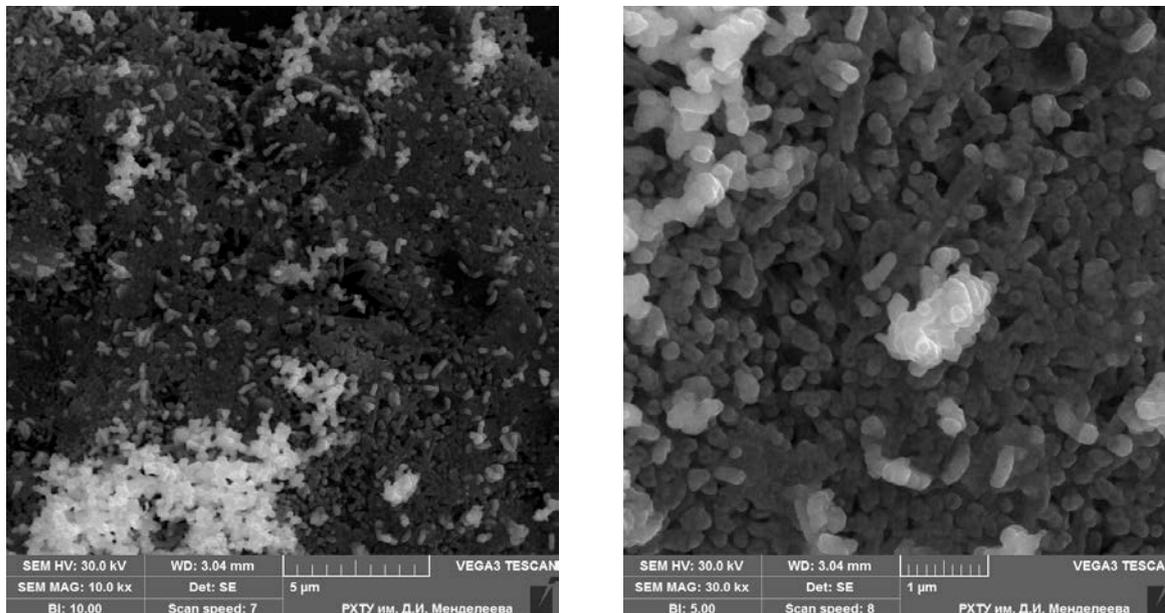


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности керамики с нанесенным металлическим серебром при увеличениях 10000х (слева) и 30000х (справа)

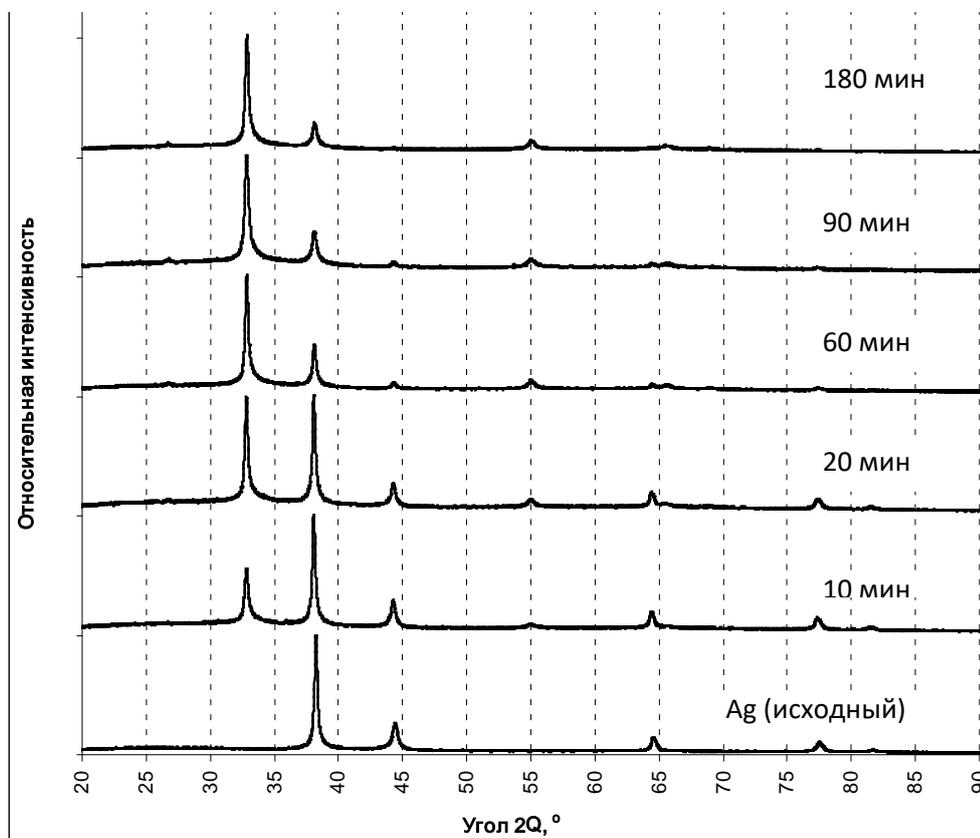


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы окисленного порошка серебра

На рис. 3 показана кинетика образования AgNO_3 на поверхности керамики, помещенной в эксикатор с парами концентрированной азотной кислоты.

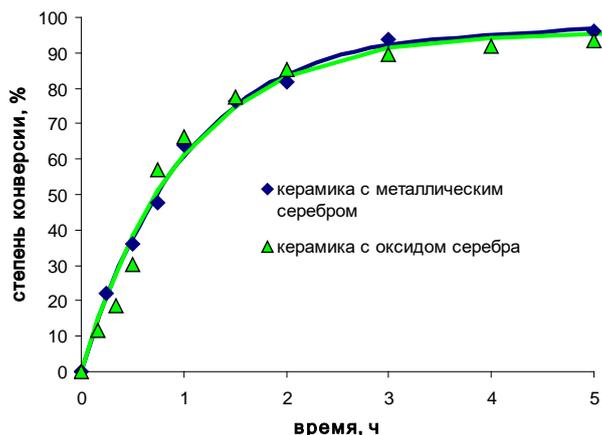


Рис. 3. Кинетика превращения Ag и Ag_2O в нитрат

Видно, что оба процесса протекают примерно с одной и той же скоростью и в целом завершаются к пятому часу выдержки образцов керамики в эксикаторе. Обработка экспериментальных точек методом наименьших квадратов позволила установить коэффициенты A и k в уравнении типа $f = A \cdot (1 - e^{-kt})$. Для окисления металлического серебра они составили 97.8 и 0.97 соответственно, а для превращения оксида металла в нитрат – 95.9 и 1.01. Таким образом, в результате исследования показано, что предварительное окисление Ag в оксид не приводит к увеличению скорости конверсии его в AgNO_3 . Более того, результаты определения общего количества азотнокислого серебра в керамике (табл. 1) позволяют сделать вывод, что стадия предварительного получения оксида ведет к значительным потерям (в среднем 22%) серебра.

Таблица 1. Распределение удельной активности $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ по слоям сорбента

	Металлическое серебро			Оксид (I) серебра		
	$m_{\text{кер}}, \text{Г}$	$V_{\text{NH}_4\text{SCN}}, \text{мл}$	$c_{\text{AgNO}_3}, \%$	$m_{\text{кер}}, \text{Г}$	$V_{\text{NH}_4\text{SCN}}, \text{мл}$	$c_{\text{AgNO}_3}, \%$
Стандарт-титр раствора NH_4SCN	1.4715	3.3	0.92	2.2814	3.8	0.69
	1.6167	3.9	0.99	2.1677	3.6	0.69
	1.9545	4.6	0.97	2.1797	4.0	0.76
	1.8978	4.2	0.91	1.7168	3.1	0.70
	2.3934	5.4	0.94	1.7061	3.3	0.75
4.14 $\text{мг}_{\text{AgNO}_3}/\text{мл}$	1.8352	4.3	0.97	2.1949	4.8	0.85
	1.9938	4.8	0.99	1.9355	4.0	0.81
	Среднее значение, %		0.96±0.03	Среднее значение, %		0.75±0.06

Выводы: Для изготовления иодселективных сорбентов отработана методика получения равномерного слоя азотнокислого серебра на инертном носителе методом химического восстановления металлического Ag с последующим его окислением в парах азотной кислоты. Среднее содержание AgNO_3 в оксидной керамике составляет $0.96 \pm 0.03\%$.

Список литературы

1. Патент RU 2288514 С1. Сорбент для улавливания радиоактивного иода из газовой фазы./ Ровный С.И., Пятин Н.П., Истомин И.А.
2. Гаспарян М.Д. и др. Улавливание газообразного метилйодида на керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентах в инертной среде. // Химическая промышленность

сегодня. 2015. № 4. С 34-42.

3. Кулюхин С.А. и др. Химия радиоактивного иода в газовой среде: фундаментальные и прикладные аспекты // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 1. С. 3-21.

4. Закатилова Е.И. и др. Получение пленок серебра на высокопористой ячеистой керамике // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. № 6. С. 95-98.

5. Меркушкин А.О., Обручиков А.В. Испытание иодных сорбентов на основе оксида серебра, нанесенного на пористую поверхность // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2014. № 5 (64). Ч.1. С.22-25.

6. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 258 с.

УДК 621.039.7

Лысковцева Е.О., Власенкова А.А., Обручиков А.В.

СОРБЦИЯ РАДИОИОДА НА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕМ УГЛЕРОДНОМ МАТЕРИАЛЕ «УВИС»

Лысковцева Екатерина Олеговна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Власенкова Анна Андреевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Обручиков Александр Валерьевич, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: alexobruch@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе изучена сорбционная способность углеродволокнистых материалов, импрегнированных нитратом серебра, по отношению к радиоактивному метилиодиду. Определена емкость лобового слоя исследуемого материала, а также рассчитана степень очистки паровоздушного потока от радиоиода. Установлено, что исследуемый серебросодержащий сорбент может быть использован в системах очистки вентиляционного воздуха атомных станций вплоть до 6 мг количества радиоактивного метилиодида, поданного в газовый адсорбер.

Ключевые слова: радиоактивный метилиодид; серебросодержащие сорбенты; иод-131; углеродные волокнистые сорбенты; газообразные радиоактивные отходы.

SORPTION OF RADIOIODE ON SILVER CONTAINING CARBON MATERIAL "UVIS"

Lyskovtseva E.O., Vlasenkova A.A., Obruchikov A.V.

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

The sorption capacity of carbon-fiber materials impregnated with silver nitrate with respect to radioactive methyl iodide was studied. The capacity of the frontal layer of the material under study is determined, and the degree of purification of the vapor-air flow from the radioiod has been calculated. It has been established that the silver-containing sorbent under study can be used in the cleaning systems of the ventilation air of nuclear power plants up to 6 mg of the amount of radioactive methyl iodide supplied to the gas adsorber.

Keywords: radioactive methyl iodide; silver-containing sorbents; iodine-131; carbon fiber sorbents; gaseous radioactive waste.

Введение

Эффективная очистка воздуха рабочих помещений предприятий атомной отрасли представляет актуальную задачу из-за все более строгих требований к нормам газоаэрозольных выбросов. Удаление радиоактивных форм иода проводится, как правило, в две ступени. На первой – улавливается аэрозольная составляющая выбросов, на второй – газообразные соединения иода, которые поглощаются импрегнированными сорбентами с развитой удельной поверхностью. В ряде случаев очистку воздушных потоков от радиоиода проводят на комбинированных фильтрах, включающих слои фильтрующих материалов для грубой и тонкой очистки от аэрозолей и поглотительные слои из угольного или других адсорбентов [1]. Одним из таких материалов может служить углеродная ткань на основе гидратцеллюлозных волокон – УВИС.

В настоящей работе исследована сорбция радиоактивного метилиодида на импрегнированном различными количествами нитрата серебра материале УВИС. Целью исследования являлась оценка пригодности такого рода сорбентов для использования их в промышленных аппаратах иодной очистки типа ФАИ-3000 и его аналогов.

Методика работы

Импрегнирование углеродной ткани осуществляли путем пропитки ее водно-спиртовыми растворами азотнокислого серебра с последующей сушкой. Конечная концентрация AgNO_3 в сорбентах составляла от 1 до 8% масс.

Сорбционную способность полученных образцов оценивали на контрольном иодном стенде РХТУ им. Д.И. Менделеева [2] при следующих условиях: температура газового потока – $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; относительная влажность – $90.0 \pm 1.5\%$. Образцы углеткани диаметром 50 ± 1 мм и толщиной 0.5 мм последовательно друг за другом устанавливались в колонку стенда, в которую совместно с паровоздушным потоком поступали пары метилиодида, меченного изотопом иод-131. Концентрация радиоиода в потоке воздуха составляла 60–80 мг/м³. Скорость газового потока, отнесенная к сечению колонки, составляла 2.3 см/с, что соответствует линейной скорости в промышленном газоочистном аппарате. По окончании испытания колонку с сорбентом демонтировали и устанавливали распределение активности $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ по слоям сорбента на гамма-рентгеновском спектрометре по энергетической линии 364 кэВ. На основании распределения активности были рассчитаны степени очистки газового потока от радиоиода:

$$E = \frac{A_1}{\Sigma A} 100\%, \quad (1)$$

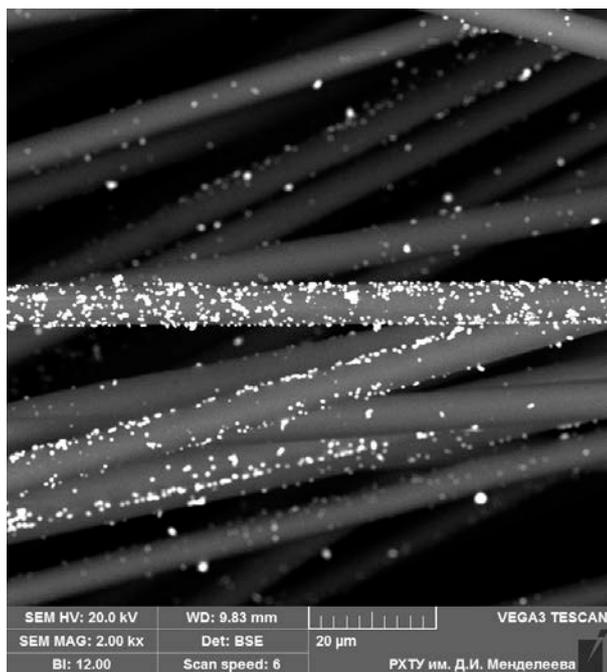
где A_1 – активность $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, уловленного 1 мм толщины углеволокнистого материала; ΣA – суммарная активность радиоиода, поданная в систему.

Емкость лобового слоя материала определяли по данным его активности и активности эталонного источника, в котором находилось заданное количество меченного метилиодида. Геометрия измерения образцов была одинаковой. Под лобовым

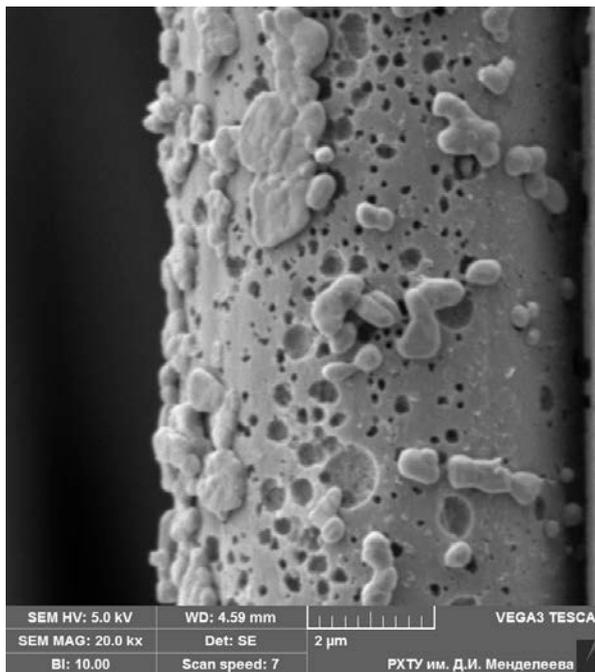
слоем понимается фронтальный (первый по ходу движения газового потока) образец импрегнированной углеткани.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Можно заметить, что на волокнах углеродной ткани диаметром 5-7 мкм нитрат серебра распределен неравномерно (рис. 1). Наблюдаются отдельные участки, на которых концентрация импреганта повышена. В то же время часть волокон практически не покрыта солью. Размер агломератов AgNO_3 варьируется от 0.4-0.6 мкм до 2-3 мкм.



а



б

Рис. 1. Микрофотографии образцов сорбента, содержащего 4% масс. AgNO_3 : а – увеличение 2000; б – увеличение 20000

На рис. 2 показана кинетика накопления радиоактивного иодистого метила лобовым слоем углеволокнистого материала.

Набор экспериментальных точек описывали функциями вида $f = A \cdot (1 - e^{-km})$, полученными методом наименьших квадратов, где A – рабочая емкость сорбента; m – количество поданного радиоиода. В результате установлено, что динамическая емкость по радиоиоду не аддитивна. Предельное количество, определенное таким методом составило для образцов, содержащих 1%, 2%, 4%, 8% нитрата серебра, – 0.25, 0.30, 0.31, 0.49 $\text{мг}/\text{см}^2$ метилиодида. Характер кривых позволяет сделать предположение о том, что в начальный момент скорость химического взаимодействия выше в образцах, импрегнированных меньшим количеством нитрата серебра (1% и 2%). По всей видимости, это обусловлено распределением кристаллов на поверхности материала, а также их размерами. Полученные данные о кинетике накопления радиоиода обуславливают в дальнейшем разработку методики более равномерного нанесения нитрата серебра на углеволокнистый материал.

В табл. 1 представлены результаты расчета степени очистки газового потока от радиоиода

углеволокнистым материалом, толщиной 1 мм в зависимости от количества поданного $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в систему. Очевидна тенденция к снижению степени очистки по мере химического взаимодействия импреганта в сорбенте.

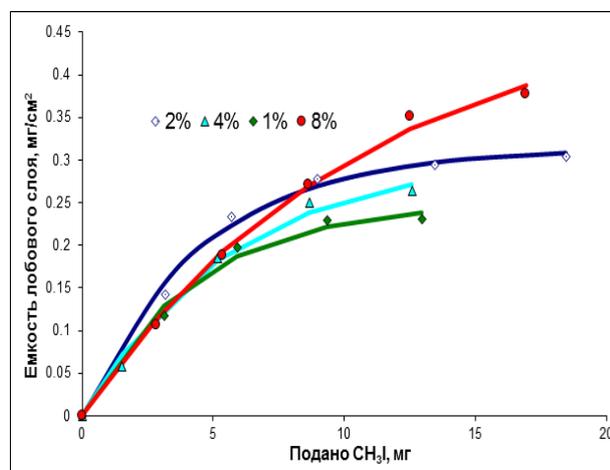


Рис.2. Зависимость емкости лобового слоя импрегнированного углеволокна от количества поданного $\text{CH}_3^{131}\text{I}$

Стандартные требования, предъявляемые к сорбционно-фильтрующим материалам, применяемым в аппаратах иодной очистки следующие: динамическая емкость по радиоiodу – не менее 0.7 мг/м²; степень очистки газового потока

– не менее 90%. По данным табл. 1 видно, что все серебросодержащие образцы углеволокнистого материала соответствуют второму требованию вплоть до ~6 мг поданного в систему метилиодида.

Таблица 1. Расчетные значения степени очистки

Содержание нитрата серебра с образце							
1%		2%		4%		8%	
Подано в систему $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, мг	<i>E</i> , %	Подано в систему $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, мг	<i>E</i> , %	Подано в систему $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, мг	<i>E</i> , %	Подано в систему $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, мг	<i>E</i> , %
3.1	95.44	3.2	95.70	1.5	97.02	2.8	95.29
5.9	90.04	5.7	93.86	5.2	91.24	5.4	91.27
9.3	76.91	9.0	82.22	8.7	83.69	8.6	87.94
13.0	63.10	13.5	68.72	12.6	73.32	12.5	80.89
-	-	18.4	52.45	-	-	16.9	73.25

Задача по выполнению первого требования решается путем соответственного увеличения количества слоев сорбционно-фильтрующего материала. Очевидно, что при этом суммарная степень очистки не уменьшится. Тем не менее, при таком подходе необходимо контролировать общее гидравлическое сопротивление полученной сорбционной сборки, т.к. затраты на прокачку вентилируемого воздуха играют большую роль в работе всей газоочистной системы атомной станции.

Выводы: По результатам работы установлено, что с ростом концентрации AgNO_3 предельная емкость сорбционно-фильтрующих материалов по радиоактивному иодистому метилу не аддитивна, а также то, что все испытываемые материалы удаляют радиоактивный метилиодид из газового потока с

эффективностью выше 90% вплоть до 6 мг общего количества поданного $\text{CH}_3^{131}\text{I}$.

Работа выполнена при поддержке Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. Проект № 022-2018.

Список литературы

1. Ampelogova N.I. et al. Carbon-fiber adsorbent materials for removing radioactive iodine from gases // Atomic Energy. 2002. Vol. 92. P. 336-340.
2. Obruchikov A.V., Lebedev S.M. Study on Adsorption Removal of Radioactive Methyl Iodide by Modified Busofit Carbon Fibers // Inorganic Materials: Applied Research. 2012. Vol. 3. No. 5. P. 398-400.

УДК 621.039.7

Власенкова А.А., Обручиков А.В.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ УЛАВЛИВАНИЯ МЕТИЛИОДИДА УГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ, ИМПРЕГНИРОВАННЫМ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНОМ И ИОДИДОМ БАРИЯ

Власенкова Анна Андреевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;
Обручиков Александр Валерьевич, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: alexobruch@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Проведены сорбционные испытания углеволокнистых материалов, содержащих различные количества иодида бария. Показано, что иодид бария эффективен для улавливания небольших количеств метилиодида и найдена его оптимальная концентрация. В результате сравнения качества сорбции радиоиода углеволокнистым материалом, импрегнированным триэтилендиамином и иодидом бария, была выявлена значительно более высокая эффективность ТЭДА. Рассчитаны сорбционные характеристики УВИС, импрегнированного иодидом бария, в зависимости от количества поданного в систему метилиодида.

Ключевые слова: радиоактивный метилиодид; сорбционно-фильтрующие материалы; иод-131; углеродные волокнистые сорбенты; газообразные радиоактивные отходы.

COMPARATIVE EFFICIENCY OF METHYL IODIDE SORPTION BY TEDA AND BaI₂ IMPREGNATED CARBON FIBER MATERIAL

Vlasenkova A.A., Obruchikov A.V.

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

Sorption tests of carbon fiber materials containing various amounts of barium iodide have been carried out. Barium iodide has been shown to be effective in capturing small amounts of methyl iodide and its optimal concentration has been found. As a result of comparing the quality of the radioiodine sorption by a carbon fiber material impregnated with triethylenediamine and barium iodide, a significantly higher TEDA efficiency was found. The sorption characteristics of UVIS impregnated with barium iodide are calculated, depending on the amount of methyl iodide supplied to the system.

Keywords: radioactive methyl iodide; sorption-filtering materials; iodine-131; carbon fiber sorbents; gaseous radioactive waste.

Введение

Для комплексной очистки воздуха от радиоактивных аэрозолей иода и его органических соединений на атомных электростанциях используются фильтры ФАИ-3000, основу которых составляют углеродные волокнистые материалы. Они устанавливаются вместо аэрозольного фильтра в спецвентиляции АЭС, где проектом не предусмотрена установка фильтров-адсорберов радиоактивного иода, или в системах, где фильтры-адсорберы проработали в непрерывном режиме более 5-ти лет. Углеволокно представляет собой сорбционный материал на основе карбонизированных волокон, импрегнированный различными веществами [1,2], вступающими в реакции с соединениями радиоиода для обеспечения его улавливания. Поддержание высокого уровня безопасности на АЭС напрямую связано с качеством сорбции иода, поэтому необходимо проводить исследования сорбционной способности различных образцов импрегнированного углеволокна для выявления наиболее эффективного, менее затратного и обеспечивающего стабильную работоспособность в различных условиях работы фильтра.

Целью данной работы является изучение сорбционной способности образцов углеволокна, импрегнированного иодидом бария, по отношению к радиоактивному метилиодиду.

Методика работы

Для проведения исследований сорбционных свойств и контроля качества иодных сорбентов, применяемых на АЭС был использован контрольно-исследовательский иодный стенд, описание которого представлено в работе [3].

Условия испытания сорбента:

температура	30,0±0,2 °С;
относительная влажность	90,0±1,0 %;
линейная скорость газового потока	2,3 см/с;
объемная активность CH ₃ ¹³¹ I в газе	10 ³ – 10 ⁵ Бк/м ³ .

Импрегнирование образцов углеволокнистого материала осуществляли в соответствии со следующей методикой. Предварительно высушенные в сушильном шкафу до постоянной массы образцы углеволокна марки УВИС-АК-Т-40 были пропитаны водно-спиртовым раствором BaI₂ (соотношение спирт/вода в растворе составляло 1:9). После этого для равномерного распределения соли материал сушили при комнатной температуре в течение суток. Таким образом были приготовлены

образцы с конечным содержанием иодида бария в углеволокне 1,6%, 3,6%, 7,1%, 10,6%, 14,1% по массе.

Радиоактивный метилиодид получали методом изотопного обмена путем внесения радиоактивной метки иода-131 в обессоленную воду с последующим контактом водного раствора с метилиодидом.

Испытания образцов проводились по методике, представленной в работе [4]. В ходе испытаний определялась взаимосвязь удельной активности, которая улавливается каждым из слоев сорбента, и количества радиоиода, поданного в колонку. Для сравнения сорбционной способности образцов углеткани с разными концентрациями иодида бария,

определяли емкость лобового слоя и эффективность первых двух слоев каждого из образцов в зависимости от количества поданного метилиодида. Радиометрию проводили на сцинтилляционном гамма-спектрометре "МУЛЬТИРАД-гамма".

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Значения емкости лобового слоя материала были найдены по данным его активности исследуемых образцов и активности эталонного источника, в котором находилось заданное количество меченного метилиодида. Геометрия измерения при радиометрии была одинаковой. На рис. 1 показана кинетика накопления радиоактивного иодистого метила лобовым слоем углеволокнистого материала.

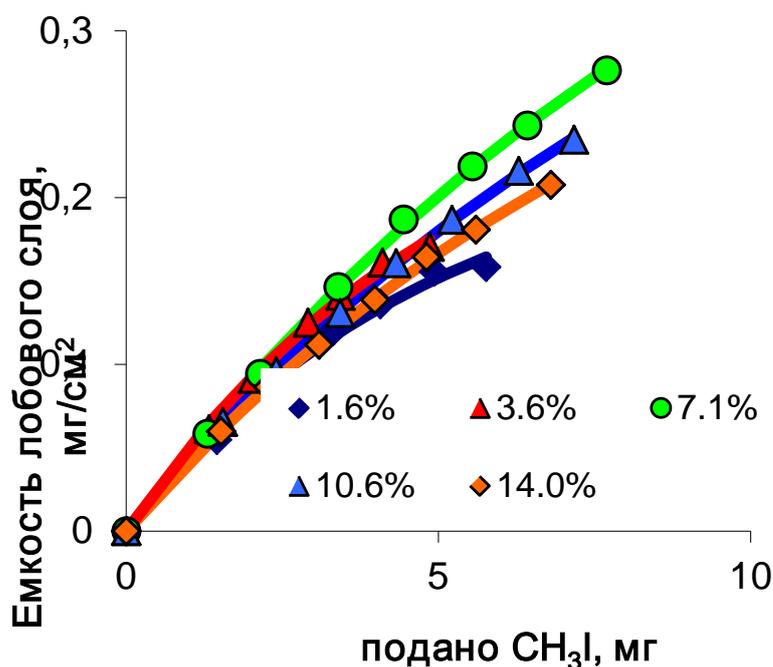


Рис. 1. Зависимость емкости лобового слоя импрегнированного углеволокна от количества поданного CH₃¹³¹I

Обработка экспериментальных точек методом наименьших квадратов позволила установить коэффициенты A и k в уравнении типа $f = A \cdot (1 - e^{-km})$. При этом найденные коэффициенты A соответствуют значениям теоретической предельной емкости для каждой концентрации импрегнанта. Для образцов, содержащих 1,6%, 3,6%, 7,1%, 10,6%, 14,0% иодида бария они равны 0,24, 0,29, 0,56, 0,49, 0,41 мг/м² метилиодида.

Наибольшая емкость лобового слоя у УВИС, импрегнированного 7,1% BaI₂, что объясняется, во первых, неравномерностью распределения соли на поверхности углеволокна, а также агрегированием кристаллов иодида бария при увеличении его содержания в материале, следствием чего является уменьшение удельной поверхности импрегнанта, отсутствие прочного сцепления с поверхностью волокна и, в конечном итоге, снижение емкости лобового слоя.

Эффективность двух первых слоев определялась как отношение активности, сорбированной этими слоями к суммарной сорбированной активности. В табл. 1 представлены результаты расчета эффективности улавливания радиоиода двумя первыми слоями углеволокнистого материала, импрегнированного разными концентрациями иодида бария.

Из полученных данных следует, что эффективность всех образцов ниже 90% при количестве поданного радиоиода от 4 мг и выше. Следовательно, данные сорбенты обладают достаточной эффективностью сорбции при количестве сорбируемого метилиодида, не превышающего 4 мг.

Так как из всех исследуемых образцов наиболее эффективным оказался УВИС с концентрацией иодида бария, равной 7,1 мас%, представлялось интересным сравнить его с сорбционными свойствами УВИС, импрегнированным ТЭДА с такой же мольной концентрацией.

Таблица 1. Эффективность сорбции метилиодида двумя первыми слоями УВИС с различной концентрацией импреганта

		Содержание иодида бария в образце							
1,6%		3,6%		7,1%		10,6%		14,1%	
Подано $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, мг	E , %	Подано $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, мг	E , %	Подано $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, мг	E , %	Подано $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, мг	E , %	Подано $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, мг	E , %
1,5	85,8	1,3	93,7	1,3	91,5	1,6	93,2	1,5	93,1
2,3	87,3	2,0	92,4	2,1	90,3	2,4	88,5	2,3	88,7
3,3	85,5	3,4	90,4	3,4	89,7	3,4	86,5	3,1	87,7
4,1	83,0	4,1	88,8	4,4	88,6	4,3	84,1	4,0	85,5
4,9	79,8	4,9	83,4	5,5	85,5	5,2	82,6	4,8	84,5

Результаты сравнения исследуемых зависимостей представлены в таблице 2:

Таблица 2. Сорбционные характеристики материала УВИС+2% ТЭДА и УВИС+7,1% BaI_2

7,1% BaI_2 (0,02% мольн)	подано CH_3I , мг	0,0	1,3	2,1	3,4	4,4	5,5	6,4	7,7
	E_{2-x} слоев, %	100,0	91,5	90,3	89,7	88,6	85,5	84,5	82,2
	Емкость лобового слоя, мг/см ²	0,00	0,06	0,09	0,15	0,19	0,22	0,24	0,28
2% ТЭДА (0,02% мольн)	подано CH_3I , мг	0,0	12,6	20,7	27,6	33,9	36,2	44,2	50,0
	E_{2-x} слоев, %	100,0	94,1	92,6	91,9	91,3	90,7	89,8	89,3
	Емкость лобового слоя, мг/см ²	0,00	0,50	0,80	1,01	1,19	1,23	1,45	1,59

Анализируя данные, можно сделать вывод, что сорбционные характеристики углеволокна, импрегнированного ТЭДА существенно превышают характеристики УВИС+ BaI_2 и находятся на уровне, достаточном для использования в промышленном фильтре для удаления радиоиода из воздушного потока производственных помещений, в то время как иодид бария не обеспечивает высокого уровня сорбции.

Это связано с особенностями механизмов сорбции этих импрегантов: сорбция на углеволокне с нанесенным ТЭДА проходит посредством хемосорбции в результате взаимодействия триэтилендиамина с иодистым метилом; в то время как на УВИС с иодидом бария происходит более медленный процесс изотопного обмена радиоактивного I-131 со стабильным I-127, входящим в состав импреганта.

Выводы: В результате проведения исследования сорбционных характеристик УВИС, импрегнированного различными концентрациями иодида бария было установлено, что эффективность улавливания $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в зависимости от концентрации импреганта в сорбенте проходит через экстремум, и оптимальное содержание его составляет 7 % мас. Исследуемые образцы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сорбционно-фильтрующим материалам промышленных аппаратов иодной

очистки, при суммарном количестве метилиодида в газовом потоке, не превышающем 4 мг. Сравнительные исследования показали, что при одинаковом мольном количестве иодида бария и ТЭДА, сорбционная способность по отношению к радиоiodу существенно выше у образца УВИС, импрегнированного триэтилендиамином.

Список литературы

- Кулюхин С.А. и др. Химия радиоактивного иода в газовой среде: фундаментальные и прикладные аспекты // Радиохимия. 2008. Т.50. №1. С. 3-21.
- Лебедев С.М. и др. Определение индекса сорбирующей способности материала марки бусофит Т-040, импрегнированного иодид-диазобикклооктаном бария. // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т.24. №7(112). С.36-39.
- Обручиков А.В. и др. Создание контрольно-исследовательского йодного стенда. // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т.22. №8(88). С.9-12.
- Растунов Л.Н. и др. Сорбция радиоактивного иодистого метила на импрегнированном материале бусофит // Перспективные материалы. 2011. №10. С. 293-296.

УДК 542.61.

Нгуен Тхи Иен Хоа, Горячева А.А., Степанов С.И.

СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ Y(III) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-ТБФ

Нгуен Тхи Иен Хоа, аспирант 2-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: yenhao7234@gmail.com;

Горячева Алина Алексеевна, студентка 5-го курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Синергетная экстракция смеси экстрагентов широко используется для разделения редкоземельных элементов. В настоящей работе изучена химия экстракции Y(III) смесями нитрата метил-три-н-октиламмония и три-н-бутилфосфата из нитратных растворов методом изолярических серий. По положению максимумов на синергетной кривой экстракции установлены составы экстрагирующихся смешанных комплексных соединений нитрата иттрия (III) с изученными экстрагентами. Основными экстрагируемыми соединениями являются комплексы состава $[CH_3(C_8H_{17})_3N]_3[Y(NO_3)_6(2-3)(C_4H_9O)_3PO]$.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, иттрий(III), синергетная экстракция, нитрат метилтри-н-октиламмония, три-н-бутилфосфат, метод изолярических серий.

SYNERGIC EXTRACTION OF Y(III) FROM NITRATE SOLUTIONS BY MIXTURES OF TOMAN-TBP

Nguyen Thi Yen Hoa, Goryacheva A.A., Stepanov S.I.

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

Synergic solvent extraction are widely used for rare earth elements separation. In present paper the extraction of Y (III) from nitrate solutions by mixtures of methyl-tri-n-octylammonium nitrate and tri-n-butylphosphate, using method of isomolar series is investigated. The composition of extracted nitrate yttrium (III) complexes with extractants up to position of maximums on the synergic curve are established. The general extracted complex is $[CH_3(C_8H_{17})_3N]_2[Y(NO_3)_5(2-3)(C_4H_9O)_3PO]$.

Keywords: rare earth elements, Ittrium (III), synergic extraction, methyl-tri-n-octylammonium nitrate, tri-n-butylphosphate, method of isomolar series.

Иттрий в значительных количествах содержится в концентратах редкоземельных элементов (РЗЭ) и, зачастую, требует предварительного удаления для повышения эффективности разделения РЗЭ, входящих в состав, так называемой «иттриевой» группы [1]. Как правило, это элементы средней и тяжелой групп от самария до лютеция, а в разделенных группах – элементы тяжелой группы от тербия до лютеция. Но в редких случаях иттрий может находиться и концентрате легкой группы. Для экстракционного отделения иттрия от других РЗЭ используют как индивидуальные экстрагенты, такие как три-н-бутилфосфат (ТБФ), ди-изо-октилметилфосфонат (ДИОМФ), так и смеси экстрагентов, например, гексабутилтрисамид фосфорной кислоты (ГБТА) + нитрат метилтриалкиламмония (ТАМАН) [1-2]. Использование синергетных смесей на основе нейтральных фосфорорганических и анионообменных экстрагентов позволяет повысить коэффициенты разделения соседних РЗЭ как в легкой группе (Ce, La, Pr, Nd), так и для элементов средней группы (Sm, Eu, Gd) [3].

В тоже время поведение иттрия при экстракции РЗЭ из нитратных растворов смесями ТБФ и нитрата

метилтриоктиламмония (ТОМАН) практически не изучено. И хотя составы экстрагируемых соединений иттрия в таких системах могут быть спрогнозированы на основе известной химии других элементов, например, диспрозия, тербия, гадолиния, самария [3], необходимо экспериментальное подтверждение образования смешанных соединений иттрия в смесях с ТБФ и ТОМАН. Наиболее информативным методом, позволяющим установить образование различных по составу смешанных комплексов РЗЭ с ТБФ и ТОМАН является метод изолярических серий. Для изучения экстракции иттрия этот метод практически не применялся.

Целью настоящей работы явилось изучение химии экстракции иттрия из нитратных растворов с низкой кислотностью синергетными смесями ТОМАН-ТБФ в условиях близких к насыщению экстрагента, т.е. при достаточно высоких концентрациях иттрия в исходных водных растворах. Необходимость в выборе таких условий обусловлена, прежде всего, потенциальной возможностью предварительного отделения основных количеств иттрия из концентратов РЗЭ для последующего эффективного разделения элементов, остающихся после отделения иттрия.

В работе использован $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ТБФ и ТОМАН квалификации «ч», NH_4NO_3 , HNO_3 , NH_4OH и толуол – «хч». Исходные растворы $Y(III)$ готовили растворением точных навесок $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и NH_4NO_3 и рассчитанной аликвоты 2,0 М HNO_3 в мерной колбе на 250 мл и доводили до метки дистиллированной водой. 1,0 М изомолярные растворы ТОМАН и ТБФ в толуоле готовили растворением точно взвешенных навесок экстрагентов в мерной колбе на 100 мл с последующим доведением до метки разбавителем. Для подтверждения состава приготовленных растворов проводили определение содержания ТОМАН титрованием его йодидной формы 0,1 М раствором $AgNO_3$ в присутствии йодид-селективного электрода на иономере марки ЭВ-74 [4]. Содержание $Se(III)$ в исходных и равновесных водных растворах определяли трилометрически в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [5]. Содержание $Y(III)$ в органической фазе рассчитывали по разнице концентраций в исходном и равновесном водных растворах. Экстракцию проводили в делительных воронках при соотношении объемов органической и водной фаз $O:B = 1:1$, температуре $20 \pm 2^\circ C$, времени контакта 10 минут и времени расслаивания фаз 20 минут. При определении концентрации металла в водных растворах по 3-5 параллельным титрованиям проводили статистическую обработку экспериментальных данных с расчетом ошибки титрования [6].

Расчет коэффициентов распределения $Y(III)$ проводили по формуле (1);

$$D_Y = (C_{исх.} - C_{равн.}) / C_{равн.} \quad (1)$$

где: D_Y – коэффициент распределения $Y(III)$, $C_{исх.}$ и $C_{равн.}$ – исходная и равновесная концентрация $Y(III)$ в водном растворе, соответственно. Расчет синергетного эффекта проводили по известной формуле [7]:

$$S_Y = D_Y^{cm} / (D_Y^1 + D_Y^2), \quad (2)$$

где: S_Y – синергетный эффект (коэффициент), D_Y^{cm} , D_Y^1 , D_Y^2 – коэффициенты распределения $Y(III)$ в смеси экстрагентов, экстрагент 1 и экстрагент 2, соответственно, при условии, что концентрация экстрагента 1 и 2 в смеси равна концентрации этих же экстрагентов в их индивидуальных растворах. Если величина синергетного коэффициента > 1 , наблюдается синергетная экстракция, если < 1 – антагонистический эффект. При расчете величин D_Y и S_Y также проводили оценку ошибки определяемых параметров в соответствии с [6].

На рисунке 1 представлены зависимости коэффициентов распределения $Y(III)$ от концентрации ТБФ, ТОМАН и состава их 1,0 М изомолярных смесей при экстракции из нитратных растворов, содержащих 1,0 М $Y(NO_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 и 0,01 М HNO_3 .

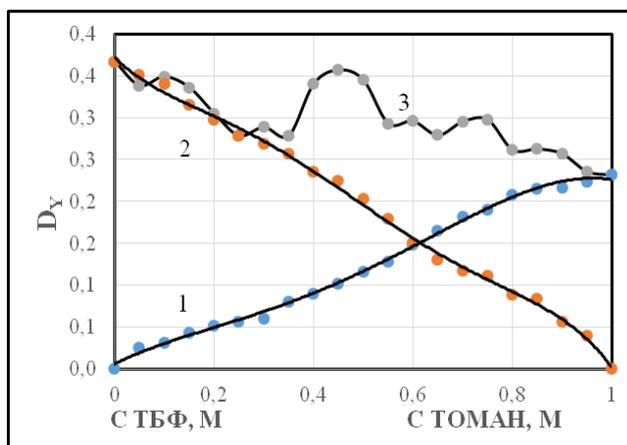


Рис. 1. Зависимость D_Y от концентрации ТБФ (1), ТОМАН (2) и состава 1,0 М изомолярных смесей ТБФ+ТОМАН (3) при экстракции $Y(III)$ из нитратных растворов

Зависимости D_Y от концентрации ТБФ или ТОМАН носят традиционный возрастающий характер, в то время как кривая D_Y от состава смесей имеет характерные максимумы. Аналогичные максимумы можно наблюдать на синергетной кривой, представленной на рисунке 2. При этом высаливающее действие нитрата аммония приводит к близкому к максимальному насыщению каждой смеси. Это отражается на величинах S_Y , которые в точках максимумов либо близки к 1, либо немного превышают единицу. В тоже время, положение максимумов на зависимости $D_Y=f(\text{состав})$ полностью совпадает с их положением на зависимости $S_Y=f(\text{состав})$, что свидетельствует об образовании устойчивых смешанных комплексов.

В таблице 1 представлены мольные отношения ТБФ и ТОМАН для точек максимумов на синергетной кривой, на основании которых могут быть сделаны заключения о составе экстрагируемых комплексов. В интервале максимальных значений S_Y от 1,045 до 1,091, наблюдается широкий максимум при отношениях ТБФ:ТОМАН от 2:3 до 1:1. Соотношению 2:3 соответствует образование комплекса состава $(R_4N)_3[Y(NO_3)_6 \cdot 2(R'O)_3PO]$, а соотношению 1:1 три состава комплексов: $R_4N[Y(NO_3)_4 \cdot 1(R'O)_3PO]$, $(R_4N)_2[Y(NO_3)_5 \cdot 2(R'O)_3PO]$ и $(R_4N)_3[Y(NO_3)_6 \cdot 3(R'O)_3PO]$, где: R_4N^+ – четвертичный аммониевый катион ТОМАН, $R' = C_4H_9$ – бутил в ТБФ. Эти данные указывают на экстракцию преимущественно трехзарядного анионного нитратного комплекса $Y(III)$ с ТОМАН, во внутреннюю координационную сферу которого входят от 2 до 3 молекул ТБФ своими фосфорильными группами. Близкие по величине S_Y комплексы с мольным соотношением ТБФ:ТОМАН=2:3 и 1,2:1, отвечающие составам $(R_4N)_3[Y(NO_3)_6 \cdot 2(R'O)_3PO]$ и $(R_4N)_3[Y(NO_3)_6 \cdot (1-2)(R'O)_3PO]$ указывают на предпочтительное образование в этой системе трехзарядного комплекса с ТОМАН с 3-мя молекулами ТБФ во внутренней координационной сфере $Y(III)$. Два вида смешанных комплексов могут иметь состав $R_4N[Y(NO_3)_4 \cdot 3(R'O)_3PO]$ и

$(R_4N)_3[Y(NO_3)_6(R'O)_3PO]R_4NNO_3$ при отношениях ТБФ:ТОМАН = 3:1 и 1:4, соответственно.

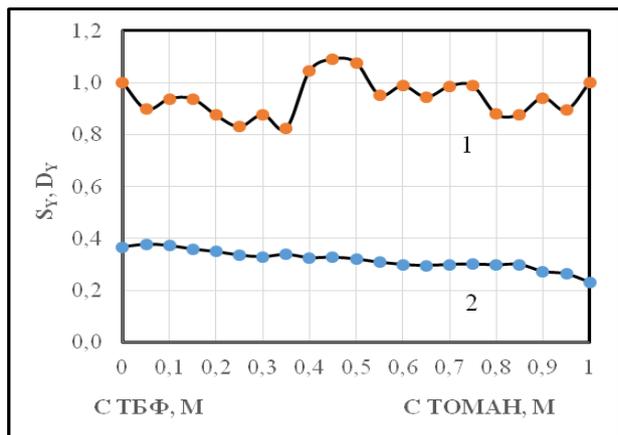


Рис. 2. Зависимость S_Y (1) и $(D_Y^{ТБФ} + D_Y^{ТОМАН})$ (2) от состава 1,0 М изомольных смесей ТБФ+ТОМАН в толуоле

Таблица 1. Мольные отношения ТОМАН : ТБФ в максимумах синергетной кривой при экстракции Y(III) из нитратных растворов, содержащих 1,0 М $Y(NO_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 и 0,01 М HNO_3

ТБФ, М	0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,75	0,9
ТОМАН, М	0,9	0,7	0,6	0,5	0,4	0,25	0,1
ТБФ : ТОМАН	1:9	1:2,3	2:3	1:1	3:2	3:1	9:1

Таким образом, синергетная экстракция Y(III) из нитратных растворов смесями ТБФ-ТОМАН сопровождается образованием смешанных комплексов, в которых внутреннюю координационную сферу занимают нитратные лиганды четвертичной аммониевой соли и фосфорильные группы ТБФ. Максимальный синергетный эффект проявляется при экстракции трехзарядного анионного комплекса иттрия с 2-3 фосфорильными лигандами ТБФ во внутренней координационной сфере. Повышение концентрации одного из экстрагентов в смеси приводит к увеличению либо зарядности комплекса (в случае с ТОМАН), либо количества Р=О групп ТБФ в менее зарядных комплексах. В целом, химия экстракции Y(III) смесями ТБФ-ТОМАН аналогична химии экстракции других РЗЭ, в том числе Се(III).

Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. 136 с.
2. Патент RU 2034070 РФ, МПК С22В59/00. Способ разделения иттрия и редкоземельных

элементов / Чупринко В.Г., Охупкин А.Г., Озерова Л.С., Степанов Г.А., Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т., Макаров В.И., Аржаткина Л.А. / Заявитель и патентообладатель ПО «Приднепровский химический завод». Заявка № 5021680/02; заявл. 09.01.1992; опубл. 30.04.1995.

3. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. 347 с.

4. Федянина Л.Б., Степанов С.И., Сергиевский В.В., Фролов Ю.Г. Анализ солей четвертичных аммониевых оснований // Труды МХТИ. Химия и технология органических веществ и высокомолекулярных соединений М., 1974, вып. LXXX, С.15-16.

5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

6. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: «Химия». 1971. 824 с.

7. Taube M., Siekierski S. О синергетических эффектах в экстракции урана и плутония.// Nukleonika, 1961. V.6. № 7-8. P. 489-502.

УДК 66.061.35 + 621.039.3*10

Иванов П.И., Пьянин Д.В., Пузанова Н.Д., Хорошилов А.В.

ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА УРАВНОВЕШИВАНИЯ ФАЗ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ БОРА В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ

Иванов Павел Игоревич, аспирант 3 года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Пьянин Дмитрий Вадимович, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Пузанова Надежда Даниловна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Хорошилов Алексей Владимирович, к.х.н., директор Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева, e-mail: avkhor@inbox.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Для систем «водный раствор борной кислоты – ди-н-бутиламин» и «водный раствор борной и винной кислот – три-н-октиламин в о-ксилоле» методом рН-метрии водной фазы определено интегральное время установления фазового равновесия при температуре (293 ± 2) К. Определено влияние интенсивности перемешивания на изменение значений рН водной фазы с образованием эмульсии в системе «водный раствор борной и винной кислот – три-н-октиламин в о-ксилоле».

Ключевые слова: экстракция борной кислоты, ди-н-бутиламин, три-н-октиламин, разделение изотопов бора, измерение рН.

FEATURES OF CONTROL OF PHASE EQUILIBRIUM IN CHEMICAL ISOTOPIC EXCHANGE OF BORON IN THE SYSTEM LIQUID-LIQUID

Ivanov P.I., Pyanin D.V., Puzanova N.D., Khoroshilov A.V.

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

For the systems “aqueous solution of boric acid - di-n-butylamine” and “aqueous solution of boric and tartaric acids - tri-n-octylamine in o-xylene”, the integral time for establishing phase equilibrium at a temperature (293 ± 2) K. The effect of mixing intensity on the change in pH values of the aqueous phase with the formation of an emulsion in the system “aqueous solution of boric and tartaric acids - tri-n-octylamine in o-xylene” was determined.

Keywords: boric acid extraction, di-n-butylamine, tri-n-octylamine, boron isotope separation, pH measurement.

С точки зрения разделения изотопов бора метод химического изотопного обмена между газообразным трифторидом бора и его жидким комплексным соединением с метилфениловым эфиром (анизолом) [1] характеризуется, как относительно высокими значениями однократного коэффициента разделения (по сравнению с методом ректификации [2, 3]), так и высокой токсичностью галогенидов бора [4, с. 189-206], а также повышенной реакционной способностью последнего, приводящей к нежелательным химическим превращениям [1]. Изотопный обмен бора может быть осуществлен и в жидкость-жидкостной системе, то есть, в условиях экстракционного процесса, например [5 - 10], характеризующегося и широким диапазоном значений коэффициента разделения изотопов бора, и использованием малотоксичной борной кислоты. При этом исследование экстракционных процессов нуждается, прежде всего, в экспресс-методе контроля достижения химического равновесия в системе жидкость-жидкость. Отработке методики такого контроля и посвящена публикуемая работа.

В упомянутых экстракционных системах одна из фаз представляет собой раствор борной кислоты в воде, а вторая, как правило, либо индивидуальное органическое соединение ([5, 7, 8]), либо его раствор в органическом растворителе ([6, 9]). Из-за свойств борной кислоты ее водный раствор характеризуется слабой кислотностью и значение рН раствора находится в интервале значений 4 - 5, а при смешении с органической фазой значение рН водной среды может существенно измениться. Именно измерение рН и положено в основу экспресс-метода контроля процесса уравнивания двухфазных систем. В экспериментальных исследованиях в качестве водной фазы использовались 0,5 М раствор борной кислоты и 0,5 М раствор борной кислоты с содержанием винной кислоты 0,5 М, приготовленные весовым методом из сухих борной (ХЧ, ГОСТ 9656-75) и винной (ЧДА, ГОСТ 5817-77) кислот. В качестве органической фазы были использованы ди-н-бутиламин (Fluka, $\geq 98\%$ мас.) без растворителя и 0,5 М раствор три-н-октиламина (Ч, ТУ 6-09-07-486-85) в о-ксилоле (ЧДА, ТУ 2631-018-78119972-06). Соотношение объемов фаз составляло

O:B = 1:1, температура при проведении уравнивания (293 ± 2) К. Контроль значения pH производился при помощи pH-метра «АНИОН 4100» (ООО «НПП Инфраспек-Аналит», Россия) с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10601/7. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1, где позиция 1- электрод, 2- магнитная мешалка, 3- якорь магнитной мешалки, 4- pH-метр, 5- водная фаза, 6- органическая фаза.

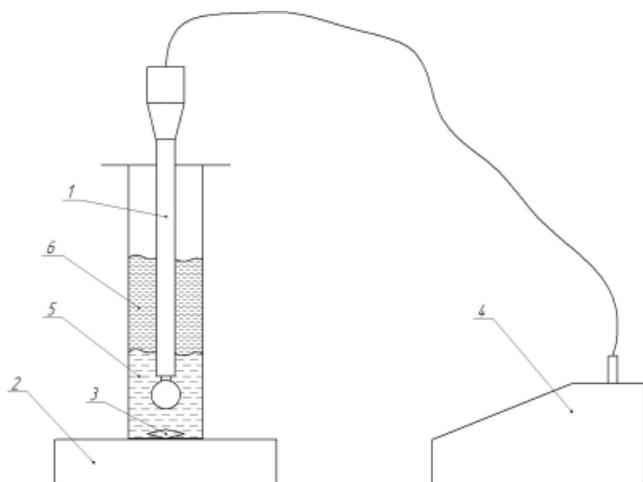


Рис. 1. Схема установки для определения достижения фазового равновесия в системе жидкость-жидкость

Для проведения экспериментов водная фаза заливалась в ячейку для уравнивания, после чего в нее погружался электрод, устанавливалось значение числа оборотов магнитной мешалки и включалось измерение значения pH исходной водной фазы. По достижению постоянного значения pH исходной водной фазы в ячейку по стенке заливалась органическая фаза так, чтобы чувствительная часть электрода оставалась в водной фазе. С момента залива органической фазы в ячейку начинался отсчет времени достижения равновесия в системе жидкость-жидкость. За время достижения равновесия принималось время установления неизменного значения pH водной фазы.

Для системы «водный раствор борной кислоты – ди-н-бутиламин» получен график зависимости значений pH водной фазы от времени контакта фаз (рисунок 2).

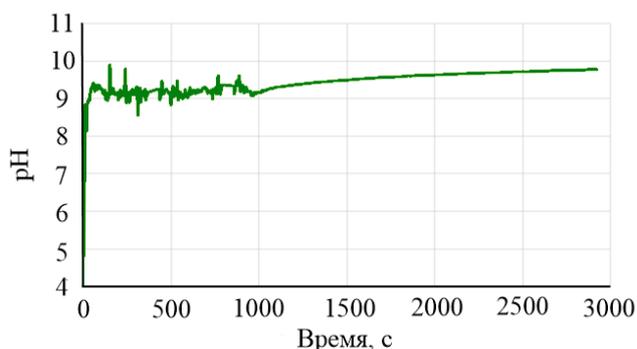


Рис. 2. Зависимость значения pH водной фазы от времени контакта фаз для системы «водный раствор борной кислоты – ди-н-бутиламин» в интервале 0-3000 с

Как видно из рисунка 2, на начальном участке времени происходит резкий скачок значения pH водной фазы, что обусловлено частичной растворимостью ди-н-бутиламина в воде. Наблюдаемые флуктуации значения pH вызваны наличием некоторого количества капель ди-н-бутиламина в водной фазе и их соударением с чувствительной частью электрода. При этом можно сказать, что для данной системы фазовое равновесие достигается примерно через $(2000 \div 3000)$ с, однако, из более детального рассмотрения начального участка времени (рисунок 3), исключая флуктуации значений pH, следует, что фазовое равновесие в исследуемой системе достигается в пределах $(10 \div 80)$ с. При этом стоит сказать, что изменение скорости вращения якоря магнитной мешалки не приводит к существенному изменению времени достижения равновесия в рассматриваемой двухфазной системе и не вызывает эмульгирования системы.

Для второй системы «водный раствор борной и винной кислот – три-н-октиламин в о-ксилоле» зависимость значений pH водной фазы от времени уравнивания (рисунок 4) характеризуется установлением фазового равновесия в пределах $(40 \div 60)$ с при отсутствии перемешивания, что говорит о достаточно низком вкладе диффузионной составляющей в процесс экстракции. При этом из-за присутствия винной кислоты и нерастворимости три-н-октиламина в воде, значение pH водной фазы возрастает из-за экстракции кислот органической фазой. Существенным для этой системы является процесс эмульгирования, приводящий к снижению массообменных характеристик. Как видно из рисунка 4, с увеличением скорости вращения якоря магнитной мешалки изменение значения pH водной фазы снижается по сравнению со значением изменения значения pH водной фазы в отсутствие перемешивания за тот же временной интервал.

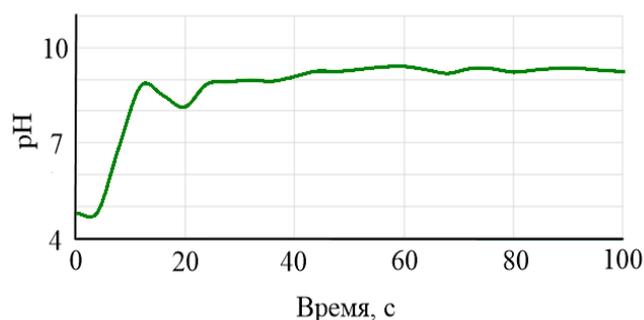


Рис. 3. Зависимость значения pH водной фазы от времени для системы «водный раствор борной кислоты – ди-н-бутиламин» в интервале 0-100 с

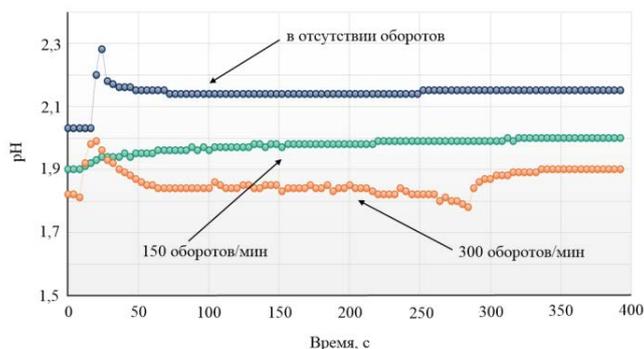


Рис. 4. Зависимость значения pH водной фазы от времени для системы «водный раствор борной и винной кислот – три-н-октиламин в о-ксилоле» в интервале 0-400 с при различной интенсивности перемешивания

В целом на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы: достижение фазового равновесия в системе «водный раствор борной кислоты – ди-н-бутиламин» происходит за (10 ÷ 80) с; фазовое равновесие в системе «водный раствор борной и винной кислот – три-н-октиламин в о-ксилоле» достигается за (40 ÷ 60) с; для системы «водный раствор борной и винной кислот – три-н-октиламин в о-ксилоле» увеличение интенсивности перемешивания приводит к эмульгированию, что снижает массообменные характеристики и, как следствие, приводит к уменьшению различия значений pH равновесной и исходной водной фазы.

*Исследования выполнены на оборудовании
Центра коллективного пользования имени Д.И.
Менделеева.*

Литература

1. Katalnikov S.G. Physico-chemical and Engineering Principles of Boron Isotopes Separation by

Using BF₃-Anisole-BF₃ System // Separation Science and Technology. 2001. V.36. № 8-9. P.1737-1768.

2. Амирханова И.Б., Асатиани П.Я., Борисов А.В. и др. Исследование влияния давления на процесс разделения изотопов В11 и В10 дистилляцией BF₃ // Атомная энергия. 1967. Т. 23. № 4. С. 336-339.

3. Андриец С.П., Гушин А.А., Калашников А.Л. и др. Создание и испытание пилотной установки для разделения изотопов бора ректификацией BC13 // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 193-197.

4. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Справочник / Под ред. В.А. Филова и др. Л.: Химия. 512 с.

5. Кузнецова Е.М., Панченков Г.М., Филиппова Р.С., Малахов В.Ф. О новом способе разделения изотопов бора // ЖФХ. 1960. Т. 34. № 10. С. 2370-2371.

6. Демин С.В., Жилов В.И., Цивадзе А.Ю. Изотопные эффекты лития и бора в экстракционных системах // Журнал неорганической химии. 2015. Т.60. № 5. С.705-709.

7. Хорошилов А.В., Иванов П. И. Исследование процесса экстракции борной кислоты трибутилфосфатом // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. №. 6. С. 59-60.

8. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Isotope effect of the boron isotope separation in an extraction system «Aqueous solution of boric acid – boric acid in tributylphosphate» // Sciences of Europe. 2017. V. 2. № 12. P. 13-18.

9. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Separation of boron isotopes by chemical exchange in liquid-liquid systems // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1099. DOI: 10.1088/1742-6596/1099/1/012006.

УДК 542.61:546.62

Хтет Йе Аунг, Бояринцев А.В., Степанов С.И.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЗЭ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ В КАРБОНАТНЫЕ И ХЛОРИДНО-КАРБОНАТНЫЕ РАСТВОРЫ В УСЛОВИЯХ КАРБОНИЗАЦИИ

Хтет Йе Аунг, аспирант 3 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: htetyeaung61058@gmail.com;

Бояринцев Александр Валентинович, к.х.н, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Представлены результаты по выщелачиванию редкоземельных элементов, титана и циркония из отходов переработки бокситов по методу Байера – красных шламов водными растворами карбоната натрия, хлорида натрия и их смесью.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, цирконий, титан, красные шламы, карбонат натрия, хлорид натрия, выщелачивание, карбонизация, углекислый газ.

LEACHING OF REE FROM RED MUDS BY SODIUM CARBONATE AND SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF CARBON DIOXIDE

Htet Ye Aung, Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

Results of rare-earth elements, titanium and zirconium leaching from red mud by water solutions of sodium carbonate, sodium chloride and their mixtures was presented.

Keywords: rare-earth elements, zirconium, titanium, red mud, sodium carbonate, sodium chloride, leaching, carbon dioxide.

Одним из источников редких металлов (РМ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) может являться красный шлам (КШ) – техногенный отход переработки бокситов по способу Байера. При такой переработке скандий и другие РЗЭ полностью переходят в КШ, в результате чего их содержание возрастает в 1,5–2 раза по сравнению с исходным бокситом. При размещении КШ в шламохранилище безвозвратно теряются щелочь, глинозем, железо, галлий, ванадий, титан и РЗЭ. С одной стороны КШ, сбросы которых ежегодно составляют около 150 млн. тонн являются токсичными (из-за высокого содержания щелочи, $\text{pH}=11\pm 1$) для окружающей среды, человека и представляет собой большую проблему для производителей и сопредельных с перерабатывающими предприятиями и шламохранилищами территорий. С другой стороны КШ содержит 14–45% Fe; 5–14% Al; 1–9% Si; 1–6% Na; 2–12% Ti; 0,05–0,8% V_2O_5 ; 60–80 г/т галлия; 60–120 г/т скандия; 60–150 г/т иттрия и являются комплексным сырьем для получения редких металлов и РЗЭ. С КШ ежегодно теряется только одного Sc от 740 до 1420 тонн в год [1]. В тоже время извлечение РМ и РЗЭ из КШ может быть рентабельно только при попутном извлечении в случае их комплексной переработки. С учетом потребности мировой экономики в дополнительных источниках РЗЭ, актуальной является разработка метода переработки КШ с извлечением РЗЭ и полной их утилизации с попутным решением природоохранных проблем.

В настоящее время в центре внимания находятся вопросы, связанные с комплексной переработкой КШ, с извлечением наиболее ценных полезных компонентов, а наибольшие усилия уделяются извлечению скандия - металла, имеющего не только высокую стоимость в денежном выражении, но и чрезвычайно важного в плане технического применения [2,3]. Переработку КШ предложено проводить как комплексно, так и частично с получением отдельных ликвидных продуктов. Комплексная переработка КШ в основном базируется на сочетании пирометаллургических и гидрометаллургических методов. Гидрометаллургическая комплексная переработка КШ и селективное извлечение лантаноидов и иттрия в основном базируется на использовании водных растворов HNO_3 и др. минеральных кислот.

В последнее время получил развитие принципиально новый метод переработки КШ без использования минеральных кислот – содовый, научные основы которого разработаны в ИХТТ УрО РАН [4,5]. Такой метод заключается в карбонизационном выщелачивании скандия и циркония из КШ с использованием отходящих газов печей спекания (содержащими 10–12% CO_2), последующего концентрирования и разделения металлов осадительными методами. В таком методе поводят карбонатно-бикарбонатное выщелачивание Sc из КШ применяя как реактивную карбонизацию с использованием бикарбоната натрия NaHCO_3 , так и газовую карбонизацию при насыщении водного раствора Na_2CO_3 газообразным CO_2 как в составе

отходящих газов печей спекания, так и баллонного газа. В процессе такого выщелачивания происходит разложение гидрограната кальция – $3\text{CaO} \cdot 2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot n(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$ или трёхкальциевого гидроалюмината – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гидрогранат кальция при взаимодействии с Na_2CO_3 и NaHCO_3 разлагается на кальцит (CaCO_3) и его низкотемпературные формы – арагонит и ватерит. Также происходит образование гидрокарбонатов натрия и алюминия типа давсонита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидросиликата натрия. В РХТУ им. Д.И. Менделеева также разрабатывается метод комплексной переработки КШ в щелочных и карбонатных средах с использованием процессов карбонизации. Одной из основных стадии такого метода является выщелачивание скандия и других РЗЭ из КШ водными растворами карбоната натрия.

Целью работы явилось разработка гидрометаллургического способа выделения РЗЭ из отхода переработки бокситов – красного шлама в

Таблица 1. Содержание металлов в образце использованного в работе КШ, в % масс.

Fe	Al	Zr	Ti	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Sm
39,9	8,9	0,2	1,1	0,024	0,056	0,067	0,016	0,041	0,013
Gd	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
0,056	0,024	0,019	0,022	0,017	0,018	0,014	0,015	0,012	

Гранулометрический состав КШ был следующим: >180 мкм – 36,6%, 125–180 мкм – 29,2%, 90–125 мкм – 17,0%, 63–90 мкм – 15,4%, 45–63 мкм – 2,6%, <45 мкм – 0,2%.

Выщелачивание Sc из образцов КШ водными растворами Na_2CO_3 , NaCl и их смесью проводили в стеклянной трехгорлой колбе емкостью 250 мл, помещенную в ванну термостата для поддержания постоянной температуры (85°C) при массовом отношении твердого к жидкому (Т:Ж) равным 1:10. Перемешивание проводили при помощи мешалки помещенной в колбу через центральное горло и соединенный с ним обратный холодильник. Подачу углекислого газа (CO_2) проводили через стеклянную трубку закрепленную через боковое горло колбы таким образом, чтобы нижний конец трубки находился в реакционной смеси. Время выщелачивания составляло 120 мин. Время карбонизации (барботаж баллонного CO_2 , расход 0,5 л/мин), установленное на основании предварительных экспериментов по оптимизации, составляло 20 мин.

Концентрацию металлов в жидких и твердых образцах определяли методом ICP–MS в аналитической лаборатории АО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ». Величину степени извлечения металлов ($\alpha(\text{Me})$) рассчитывали как на основании анализа проб растворов после выщелачивания, так и анализа кеков после фильтрации пульпы и последующей промывки.

При выщелачивании КШ водными растворами Na_2CO_3 в условиях карбонизации в раствор переходят Sc, Y, Ln, Ga, Ti, Zr, U, Th, которые склонны к образованию растворимых карбонатных соединений [1]. При карбонизации пульпы КШ происходит нейтрализация NaOH , содержащегося в КШ, перевод его в Na_2CO_3 , а затем в NaHCO_3 . В

карбонатных и хлоридно–карбонатных растворах в условиях карбонизации.

КШ представляют собой смесь из недовыщелоченного оксида алюминия (бемит, диаспор), железистых минералов (гематит, гетит, лимонит), рутила, анатаза, пирита, кальцита, доломита, содалита и гиббсита. В соответствии с данными РФА, в составе КШ, было идентифицировано наличие следующих фаз: Fe_2O_3 (JCPDS № 73–2234), $\text{AlO}(\text{OH})$ (JCPDS № 81–0465), $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ (JCPDS № 33–0655), $(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Mn})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (JCPDS № 13–0029), $(\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{7,9}\text{Al}_{2,6})(\text{Si}_{6,2}\text{Al}_{1,8})(\text{OH})_{16}$ (JCPDS № 85–1356), $\text{CaAl}_4\text{O}_7/\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 23–1037), $\text{Y}_3\text{Sc}_{1,05}\text{Fe}_{3,95}\text{O}_{12}$ (JCPDS № 71–0699), $(\text{Y}_{2,74}\text{Sc}_{0,26})(\text{Sc}_{1,78}\text{Ga}_{0,22})(\text{Ga}_{2,79}\text{Sc}_{0,15})\text{O}_{12}$ (JCPDS № 77–1064), $\text{Y}_{2,97}\text{Pr}_{0,03}\text{Sc}_{0,8}\text{Fe}_{4,2}\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS № 70–2028). Содержание металлов в используемом в работе образце КШ представлен в таблице 1.

результате такого изменения среды наблюдается значительное увеличение растворимости Sc_2O_3 , связанное с образованием устойчивых комплексных карбонатных соединений скандия. В области pH <10 скандий в отличие от других РЗЭ образует прочные карбонатно–щелочные комплексы состава $\text{Sc}_4(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_p \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [6,7]. В водных растворах Na_2CO_3 , лантаноиды также склонны к комплексообразованию. Состав образующихся карбонатных комплексов может быть выражен общей формулой $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_n]^{(2n-3)}$ ($n \geq 2$) [8], аналогичные карбонатные комплексы характерны для Y и Sc. Галлат натрия, гидроксиды Ti, Zr, U и Th, внесенные в раствор с пульпой КШ, взаимодействуя с бикарбонатом натрия, образуют двойные основные карбонаты $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также растворимые комплексы U и Th: $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$. Для Ti в щелочной среде известно образование гидратированных титанатов $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Переход циркония в раствор при карбонизации пульпы КШ в большей степени связан с изоморфным замещением Ti в растворимых комплексах типа $\text{Na}_4[(\text{Zr}, \text{Ti})(\text{CO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [1]. Карбонизация приводит к некоторому увеличению содержания в твердой фазе канкринита $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]. Образующийся при автоклавной обработке боксита псевдобемит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1,8-2,0$) при карбонизации взаимодействует с бикарбонатом натрия и превращается алюмокарбонат натрия [1].

В условиях выщелачивания КШ 2М водным раствором Na_2CO_3 , при барботаже CO_2 , степень извлечения Sc за 1 ступень составила 21,1%. В карбонатно–бикарбонатный раствор также переходят лантаноиды, титан, цирконий, табл. 2. Величины $\alpha(\text{Ln})$ в условиях карбонизации

составляют от 0,8% в случае Се до 39,6% в случае Yb, а для Y – 51,1%. На основании полученных данных видно, что в таких условиях лучше выщелачиваются РЗЭ тяжелой группы (Ho, Er, Tm, Yb, Lu), а скандий и иттрий, в худшей степени выщелачиваются РЗЭ легкой группы (Ce, Pr, Nd). Цирконий, титан, железо и алюминий также переходят в раствор при карбонатном выщелачивании, степень их извлечения в условиях карбонизации составила 53,1%, 4,9%, 11% и 32,1% соответственно.

В отсутствие карбонизации при выщелачивании КШ водными растворами Na_2CO_3 , степень извлечения РЗЭ существенно снижается. Например $\alpha(\text{Sc})$ в таких условиях составляет всего 3–6%.

Одним из условий повышения степени извлечения РЗЭ из КШ в карбонатных системах в условиях карбонизации может быть введение дополнительного комплексообразующего реагента, например хлорид-иона в составе NaCl. Известно, что хлоридные соединения РЗЭ являются хорошо растворимыми. В связи с чем на следующем этапе выщелачивание проводили в присутствии NaCl.

Следует отметить, что при выщелачивании КШ 2,0 М водным раствором NaCl в отсутствие Na_2CO_3

Таблица 2. Выщелачивание РЗЭ из КШ растворами: (1) – 2,0М Na_2CO_3 , (2) – 2,0М NaCl, (3) – 2,0М Na_2CO_3 – 1,0М NaCl

№ п.п.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Элемент	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
$\alpha(1)$, %	21,1	51,1	0,8	0,9	7,8	3,1	4,6	4,6	8,2
$\alpha(2)$, %	1,9	1,4	0,02	0,05	0,03	0,11	0,27	0,13	0,3
$\alpha(3)$, %	29,6	52,8	4,1	1,1	2,8	4,3	5,9	5,8	11,5
№ п.п.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Элемент	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La	Ti	Zr
$\alpha(1)$, %	18,1	27,6	37,3	31,7	39,6	39,5	–	4,9	53,1
$\alpha(2)$, %	0,52	0,95	1,4	1,7	2,2	2,4	1,1	0	12,5
$\alpha(3)$, %	24,1	40,9	53	53,2	60,4	62,5	31,5	3,8	60,8

Условия выщелачивания: температура 85°C, Т:Ж=1:10, время карбонизации 20 мин, время выщелачивания 120 мин.

Таким образом, результаты проведенных исследований выщелачивания РЗЭ из КШ в карбонатных и хлоридно-карбонатных растворах в условиях карбонизации, позволяют сделать вывод о высокой эффективности данного способа извлечения РЗЭ (особенно тяжелой группы) из КШ. В присутствии хлорида натрия, степень извлечения РЗЭ, Zr и Ti из КШ повышается.

Список литературы

1. Пягай И.Н., Кожевников В.Л., Пасечник Л.А., Скачков В.М. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата // Записки горного института. 2016. Т. 218. С. 225–232.
2. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 386 с.
3. Анашкин В.С. Разработка технологических схем безотходной и комплексной переработки

в условиях карбонизации не удается достигать высоких степеней извлечения РЗЭ из КШ. Величины $\alpha(\text{РЗЭ})$ в таких условиях не превышают 1,5–2,5% для Sc, Y и группы тяжелых РЗЭ. Для Ce, Pr, Nd и Sm степень извлечения не превысила 0,1%, табл. 2.

Добавка NaCl (концентрация в растворе 1,0 М) в 2,0М раствор Na_2CO_3 , приводит к повышению степеней извлечения РЗЭ по сравнению с результатами опыта, когда для выщелачивания использовали 2,0М водный раствор Na_2CO_3 без добавок NaCl, табл. 2. За одну ступень при прочих равных условиях, степень извлечения Sc повышается на 8,5%, Y на 1,7%, Ce на 3,3%, Pr на 0,2%, Sm на 1,2%, Eu на 1,3%, Gd на 0,8%, Tb на 3,3%, Dy на 6,0%, Ho на 13,3%, Er на 15,7%, Tm на 21,5%, Yb на 20,8%, Lu на 23%, Ti на 1,1%, Zr на 7,7%. Как видно из представленных данных наиболее существенно степень извлечения увеличивается для РЗЭ тяжелой группы. Величины $\alpha(\text{РЗЭ})$ за одну ступень выщелачивания для Y, Er, Tm составили более 50%, а для Yb, и Lu более 60%. Следует отметить, что повышение извлечения в присутствии NaCl наблюдается не только для РЗЭ, но для Zr и Ti.

низкокачественных бокситов и красных шламов // *Металлургия легких металлов, проблемы и перспективы: тезисы докл. II Международной науч.-практич. конф. (Москва 22-23 ноября 2006 г.)*. Москва, 2006. С. 41–45.

4. Патент РФ № 2247788, 10.03.2005.

5. Патент РФ № 2483131, 27.05.2013.

6. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Жаров В.А. Поведение скандия в растворах, содержащих карбонат ион // *Журнал неорганической химии*. 1971. Т.16. Вып. 10. С. 2347–2351.

7. Пасечник Л.А., Широкова А.Г., Корякова О.В. и др. Комплексообразующая способность скандия в щелочной среде // *Журнал прикладной химии*. 2004. Т.77. № 7. С. 1086–1089.

8. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука. 1984. 234 с.

УДК 544.02

Кондакова Ю.В., Покальчук В.С., Шестаков И.А.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

Кондакова Юлия Владимировна, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: YVKondakova@muctr.ru;

Покальчук Вероника Сергеевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Шестаков Илья Андреевич, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Проведено исследование распределения трития в водных растворах полиэтиленгликолей. В качестве объекта исследования были выбраны полиэтиленгликоли с различной молекулярной массой: 400, 1500 и 2000. Определены коэффициенты распределения трития между гидратной водой в системах тритий-полиэтиленгликоль, которые подтверждены экспериментальными данными с помощью квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, тритий, гидратные оболочки, водные растворы, изотопные эффекты, коэффициент разделения

THERMODYNAMIC ISOTOPE EFFECTS OF TRITIUM IN ALKALINE METALS CHLORIDE SOLUTION

Kondakova J.V., Pokalchuk V.S., Shestakov I.A.

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

The study of the distribution of tritium in aqueous solutions of polyethylene glycols. As the object of the study, polyethylene glycols with different molecular weights were chosen: 400, 1500 and 2000. The distribution coefficients of tritium between hydration water in tritium-polyethylene glycol systems were determined, which were confirmed by experimental data using quantum chemical calculations.

Keywords: polyethylene glycols, tritium, hydration shells, aqueous solutions, isotope effects, separation ratio

Тритий – один из самых значимых биологически радионуклидов. В современной литературе, посвященной оценке риска от радиационного воздействия, все чаще встречается термин «трیتیевая проблема». Тритий – сверхтяжелый изотоп водорода. Он способен входить в состав многих органических соединений, даже биологически важных. Радиоактивный β -распад трития приводит к нарушению молекулярных структур и межмолекулярных связей. Источником непрерывного синтеза трития в атмосфере в природных условиях являются ядерные реакции, которые протекают под действием космического излучения на ядра атомов химических элементов, образующих атмосферу. При подземных ядерных взрывах, термоядерных взрывах (март 1954 г.) в окружающую среду поступало существенное количество трития. В наше время наиболее значимым источником поступления трития является атомная промышленность и ядерная энергетика. Тритий выбрасывается в составе газо-аэрозольных отходов в атмосферу и с жидкими отходами в поверхностные и подземные воды, увеличивая уровни содержания этого радионуклида. Попадая в организм, он представляет серьезную угрозу для здоровья. Так как он является изотопом водорода, то способен замещать его во всех соединениях с

кислородом, серой, азотом. Тритий легко проникает в протоплазму любой клетки. Его β -излучение может серьезно повредить генетический аппарат клеток. Концентрирование трития на клеточном и молекулярном уровнях исследовалось для систем вода – биологически важные мономеры и полимеры. Таким образом, целью нашей работы стало исследование распределения трития в водных растворах полиэтиленгликолей, и подтверждение экспериментальных данных квантово-химическими расчетами. Для этого нами были исследованы изотопные эффекты трития в системе «гидратная вода – полиэтиленгликоль».

Для исследования распределения трития в водных растворах полимеров использовалась модифицированная методика, описанная в [1]. Для приготовления растворов различных концентраций отбиралось определенное количество ПЭГа в стакан объемом 50 мл, далее происходило разбавление точным количеством тритиевой воды с известной активностью. Полученные растворы по 2 мл распределялись в пластиковые виалы, которые помещались в эксикаторы. Интервал измерений проб - сутки. Пробы мерились с использованием сцинтилляционной смеси Ultima LLT, PerkinElmer, на жидкостно-сцинтилляционном спектрометре Hidex SL300 в течении 5 минут. Перед измерением

активности проводилась компенсация потерянной массы соответствующим количеством неактивной дистиллированной воды. Для получения гомогенной смеси исследуемого раствора с жидким сцинтиллятором производился отбор примерно 0,1 г исследуемого раствора с последующим внесением в сцинтилляционную смесь. Поправка на отбор и разбавление пробы вносилась в обработку экспериментальных данных.

Обработка результатов измерений проводилась в рамках разработанной модели, учитывающей материальный баланс и изотопное равновесие между свободной водой, связанной (гидратной) водой и растворенным веществом. Решение уравнений материального баланса и изотопного равновесия приводит к следующей зависимости относительной потери активности от относительной потери массы:

$$\alpha_1 \frac{d\delta A}{d\delta m} = \frac{(1-\delta A)(p_1 + \beta p_2)}{(1-x_0 - \delta m)(p_1 + \alpha_{12} p_2) + x_0 K_m} \quad (1)$$

$$\beta = \alpha_{12} \alpha_1 / \alpha_2 \quad (2)$$

где

α_1 - коэффициент распределения трития между свободной водой и паром ;

α_2 - коэффициент распределения трития между гидратной водой и паром ;

α_{12} - коэффициент распределения трития между гидратной водой и свободной водой;

$P_{1,2}$ - доля соответствующей формы воды;

X_m - массовая доля растворенного вещества;

K_m - коэффициент распределения трития между свободной водой и растворенным веществом.

Величина X_m - массовая доля растворенного вещества в момент отбора пробы, выраженная через относительную потерю массы:

$$X_m = \frac{x_0}{1 - \delta m} \quad (3)$$

где x_0 - начальная массовая доля вещества в растворе.

Водородов способных к обмену в молекуле полиэтиленгликоля нет, следовательно для системы тритий - полиэтиленгликоль коэффициент распределения трития между свободной водой и растворенным веществом будет равен:

$$K_m = 0 \quad (4)$$

Учитывая (2,3,4) можем переписать уравнение (1) и получить зависимость для относительной потери активности от относительной потери массы для системы тритий - полиэтиленгликоль:

$$\frac{d\delta A}{d\delta m} = \frac{(1-\delta A) \cdot \left(\frac{P_1}{\alpha_1} + \frac{\alpha_{12} \cdot P_2}{\alpha_1} \right)}{(1-x_0 - \delta m) \cdot (P_1 + \alpha_{12} \cdot P_2)} \quad (5)$$

Для более точного определения коэффициента изотопного распределения трития между гидратной водой в растворах полиэтиленгликоля необходимо было рассчитать энергию водородной связи образованную между эфирным кислородом и гидратной водой. Для этого использовались методы квантовой химии и статической термодинамики. Производились расчёты с учетом ошибки суперпозиций базисных наборов (BSSE), с использованием функционала B3LYP с диффузной коррекцией D3 и модели поля растворителя COSMO, в программном комплексе ORCA 3.0.3 [2]. Для расчётов использовался набор базисных функций 6-311++G**. Ошибка BSSE возникает при расчете димеров используя методы квантовой химии и статической термодинамики, в результате смещения энергии в сторону образования димера, из-за влияния энергии мономеров (рис.3.2-3.3) в димере на конечное значение полной энергии димера.

Для расчета BSSE используют формулу С. Франциска Бойса и Бернарди:

$$\Delta E = E_{dim} - E_{mono1} - E_{mono2} - (E_{ghost2} - E_{del2} + E_{ghost1} - E_{del1}) \quad (6)$$

где

ΔE - энергия связи вода - эфирный кислород полиэтиленгликоля;

E_{dim} - энергия димера вода - полиэтиленгликоль;

E_{mono1} - энергия мономера полиэтиленгликоля;

E_{mono2} - энергия мономера НОН;

E_{ghost2} - энергия воды в геометрии димера, рассчитанная с использованием набора базисных функций для всех атомов димера;

E_{ghost1} - энергия полиэтиленгликоля в геометрии димера, рассчитанная с использованием набора базисных функций для всех атомов димера;

E_{del2} - энергия мономера НОН в геометрии димера ;

E_{del1} - энергия мономера полиэтиленгликоля в геометрии димера.

Экспериментальные результаты представлялись графически в виде зависимости относительной потери активности ($\delta A = \Delta A / A_0$) от относительной потери массы ($\delta m = \Delta m / m_0$).

Экспериментальные данные и расчётные зависимости для исследуемых растворов полиэтиленгликоля показаны на рисунках 1-3 (точки - экспериментальные данные, линии - расчётная зависимость). Значения рассчитанных,

коэффициентов распределения между гидратной и свободной водой, гидратной водой и водяным паром и среднеквадратичные отклонения расчётных данных от экспериментальных Δ представлены в таблице 2.

Таблица 1. Результаты расчетов энергии связи димера (полиэтиленгликоль-НОН) в программе ORCA 3.0.3

	E_H	кДж/моль
E_{dim}	460,478444243376	1209333
E_{mono1}	384,036169183945	1008576
E_{mono2}	76,436171272993	200741
E_{ghost2}	384,036080599807	1008576
E_{ghost1}	76,432014932162	200730
E_{del2}	384,037441865018	1008580
E_{del1}	76,435985911917	200740
ΔE	0,000771541	2,02626

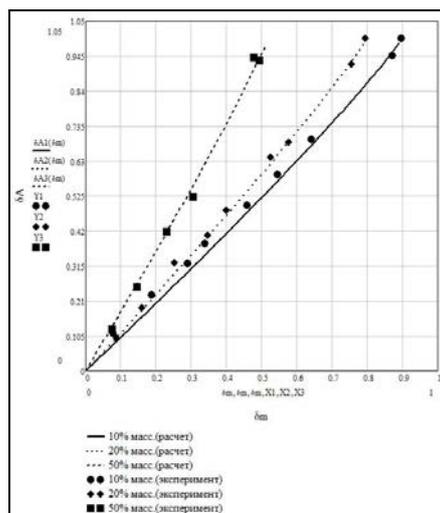


Рис. 1 Зависимости относительной потери активности трития от относительной потери массы раствора полиэтиленгликоля – 400.

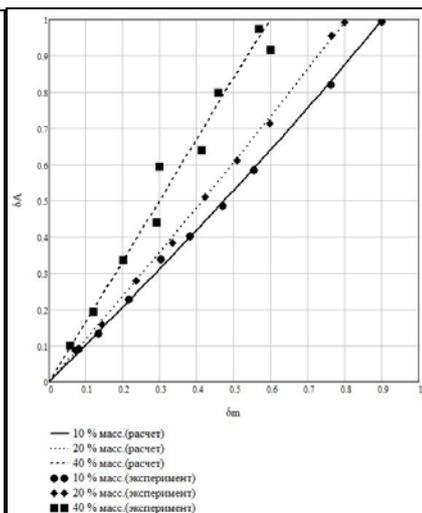


Рис. 2 Зависимости относительной потери активности трития от относительной потери массы раствора полиэтиленгликоля – 1500.

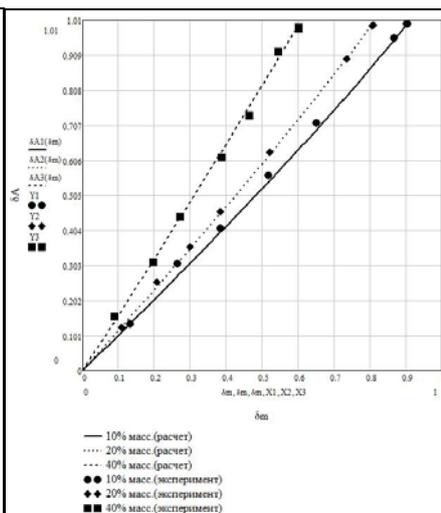


Рис.3. Зависимости относительной потери активности трития от относительной потери массы раствора полиэтиленгликоля – 2000

По итогам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментально показано и теоретически подтверждено, что тритий концентрируется в гидратных оболочках растворов полиэтиленгликоля
2. Фазовые изотопные эффекты для исследованных растворов полиэтиленгликоля меняются в пределах от 0,91 до 1,07 для α_2 и от 1,2 до 1,55 для α_{12} .

Эта работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 18-33-00225

Список литературы

1. Шестаков И.А., Мариянац А.О., Горшкова О.С., Йе Ко КоХтун, Сазонов А.Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. №6 (175). С. 62-64.
2. Neese F. The ORCA program system //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. Т. 2. №. 1. С. 73-78.

УДК 581.6; 661.123

Антропова И.Г., Кошкина О.А., Смолянский А.С.

ФОТОБИОСИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКТА ЛИСТЬЕВ РАСТЕНИЯ *MURRAYA PANICULATA*

Антропова Ирина Геннадиевна, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: antropovai@inbox.ru;

Смолянский Александр Сергеевич, к.х.н., доцент, главный специалист кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Кошкина Ольга Алексеевна, аспирант, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской Академии Наук, Москва, Россия

*Определены оптимальные режимы синтеза гидрозолей наночастиц серебра в водно-спиртовых растворах экстракта сушёных листьев растения *Murraya Paniculata*. Изучены свойства полосы поверхностного плазмонного резонанса в спектрах оптического поглощения гидрозолей серебра. Заключено, что процесс «зелёного» фотосинтеза гидрозоля наночастиц серебра может определяться протеканием реакций катионов серебра с восстанавливающими агентами различной природы и агрегацией образующихся наночастиц.*

Ключевые слова: нанотехнология, фотобиосинтез, наночастица, серебро, гидрозоль, восстановление, свет, экстракт.

PHOTOBIO SYNTHESIS OF HYDROZOLS OF SILVER NANOPARTICLES USING THE PLANT LEAVES EXTRACT OF *MURRAYA PANICULATA*

Antropova I.G., Koshkina O.A.*, Smolyanskii A.S.

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

*Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Science, Moscow, Russia

*The optimal conditions of synthesis the silver nanoparticle hydrosols in water-alcohol solution of the extract of dried leaves of *Murraya Paniculata* plant were determined. The properties of the surface plasmon resonance band in the optical absorption spectra of silver nanoparticle hydrosols are studied. It is concluded that the «green» photosynthesis of silver nanoparticle hydrosols can be determined by the reactions of silver cations with reducing agents of different nature and agglomeration of the resulting nanoparticles.*

Keywords: nanotechnology, photobiosynthesis, nanoparticle, silver, hydrosol, reduce, light, extract.

Цель настоящего исследования состояла в изучении возможности синтеза гидрозолей наночастиц серебра по реакции восстановления нитрата серебра в водно-спиртовом растворе экстракта листьев *Murraya Paniculata*.

Для получения водно-спиртовых экстрактов различной концентрации навески 0,5 – 2,5 г сушёных листьев *Murraya Paniculata*, собранных и высушенных в Республике Мьянма, добавляли к 50 мл 40% этанола и выдерживали в темноте на воздухе при комнатной температуре, в течение недели. Затем к 5 мл извлечения из *Murraya Paniculata* добавляли 50 мл 1 мМ водного раствора AgNO_3 и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Далее раствор делили на два равных объёма: одна часть раствора хранилась в темноте при комнатной температуре на воздухе в течение 16 суток, другая часть выдерживалась на свету двое суток в аналогичных условиях. После завершения реакции восстановления ионов серебра на свету раствор приобретал интенсивную красноватую окраску. При хранении в темноте также было зарегистрировано протекание реакции восстановления ионов серебра, однако скорость «темновой» реакции

восстановления оказалась существенно более низкой.

Для доказательства образования НЧ серебра были зарегистрированы спектры оптического поглощения и проведены измерения методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1а, вставка). НЧ серебра имели сферическую, эллипсоидальную или неправильную формы. Функция распределения НЧ серебра по размерам была определена посредством обработки ПЭМ изображений с помощью программы ImageJ 1.49. Обнаружено, что размер частиц изменялся от 1 до 100 нм, а полученная гистограмма может быть аппроксимирована логнормальным распределением с максимумом при $1,86 \pm 0,18$ нм.

Образование НЧ серебра в водно-спиртовых растворах экстракта листьев *Murraya Paniculata* и нитрата серебра сопровождается появлением в спектрах оптического поглощения полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в области 400 – 600 нм (рис. 1а). Обнаружено, что изменение навески сушёных листьев *Murraya Paniculata* существенным образом влияет на спектральную форму ППР, и приводит к её длинноволновому сдвигу (рис. 1а).

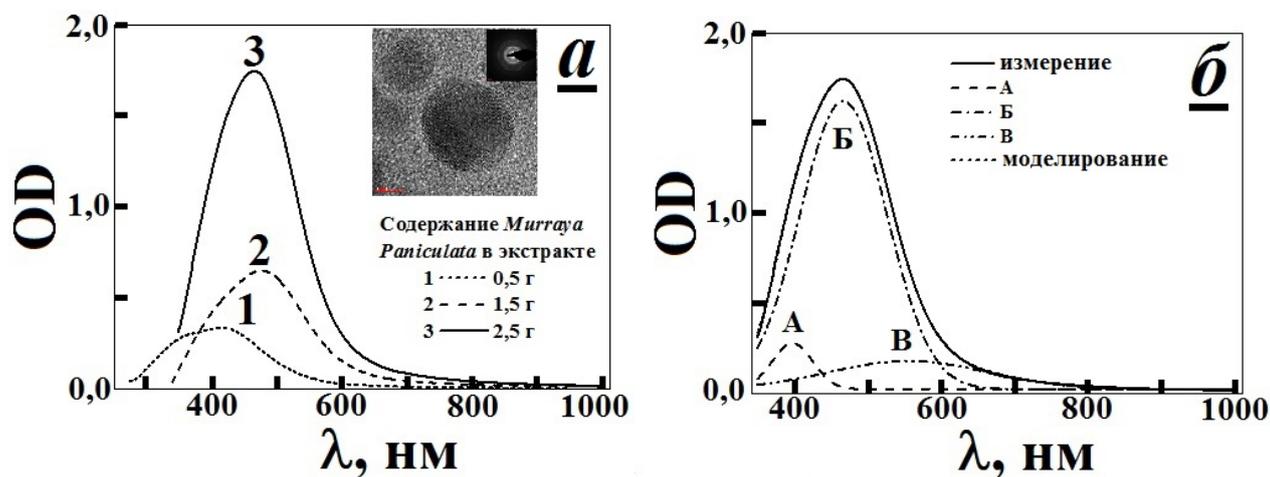


Рис. 1 – а) изменение спектральной формы полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц, образованных в результате выдержки на свету в течение двух дней системы *Murraya paniculata* в 40% этиловом спирте и нитрата серебра. На вставке: Изображения наночастиц серебра, полученные методом ПЭМ; б) аппроксимация спектральной формы полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра в спектрах оптического поглощения раствора листьев *Murraya paniculata* 1:20/40% EtOH / нитрата серебра суммой трёх кривых Гаусса (А, Б, В)

Установлено, что спектральная форма ППР во всех рассмотренных случаях может быть удовлетворительно аппроксимирована суммой трёх кривых Гаусса (таблица, рисунок 1, б; далее – А, Б, В, соответственно). Как следует из таблицы и

рисунка 2, положения максимумов модельных кривых Гаусса А, Б, В, сдвигаются в сторону больших длин волн с увеличением содержания восстанавливающего агента.

Таблица 1. Значения параметров функций Гаусса, использованных для аппроксимации спектральной формы полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра, образованных в результате восстановления ионов серебра в водно-спиртовых экстрактах листьев *Murraya paniculata* различной концентрации

№ пика	Наименование параметра	Навеска сушёных листьев <i>Murraya paniculata</i> , г		
		0,5	1,5	2,5
А	y_0 , отн. ед.	$(45,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(1,43 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(2,21 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$
	x_c , нм	$385,8 \pm 0,1$	$393,7 \pm 0,1$	$396,1 \pm 0,1$
	w , нм	$58,3 \pm 0,2$	$52,7 \pm 0,4$	$55,3 \pm 0,3$
	A, отн. ед.	$6,90 \pm 0,07$	$8,1 \pm 0,1$	$17,7 \pm 0,3$
	σ , нм	$29,1 \pm 0,1$	$26,3 \pm 0,2$	$27,7 \pm 0,2$
	$\Delta H_{1/2}$, нм	$68,6 \pm 0,3$	$62,0 \pm 0,4$	$65,1 \pm 0,4$
	H, отн. ед.	$(94,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$0,128 \pm 0,001$	$0,256 \pm 0,003$
Б	y_0 , отн. ед.	$(45,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(1,43 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(2,21 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$
	x_c , нм	$463,1 \pm 0,1$	$474,6 \pm 0,1$	$465,6 \pm 0,1$
	w , нм	$119,3 \pm 0,3$	$120,6 \pm 0,5$	$119,0 \pm 0,3$
	A, отн. ед.	$44,1 \pm 0,3$	$89,7 \pm 1,3$	$238,7 \pm 1,5$
	σ , нм	$59,6 \pm 0,1$	$60,3 \pm 0,3$	$59,5 \pm 0,1$
	$\Delta H_{1/2}$, нм	$140,4 \pm 0,3$	$142,0 \pm 0,6$	$140,0 \pm 0,3$
	H, отн. ед.	$0,295 \pm 0,001$	$0,59 \pm 0,01$	$1,601 \pm 0,007$
В	y_0 , отн. ед.	$(45,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(1,43 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(2,21 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$
	x_c , нм	$537,1 \pm 2,7$	$573,8 \pm 7,2$	$554,3 \pm 3,7$
	w , нм	$206,9 \pm 1,8$	$195,7 \pm 5,6$	$216,7 \pm 2,8$
	A, отн. ед.	$10,4 \pm 0,3$	$16,6 \pm 1,3$	$42,6 \pm 1,5$
	σ , нм	$103,4 \pm 0,9$	$97,8 \pm 2,8$	$108,3 \pm 1,4$
	$\Delta H_{1/2}$, нм	$243,6 \pm 2,1$	$230,4 \pm 6,6$	$255,1 \pm 3,3$
	H, отн. ед.	$(4,03 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	$0,070 \pm 0,003$	$0,157 \pm 0,004$

Примечание: y_0 , отн. ед. – «нулевая» линия, A, отн. ед. – площадь под кривой; $w = 2\sigma$, нм – дисперсия или среднеквадратичное отклонение; x_c , нм – среднее значение, или математическое ожидание (далее – положение максимума пиков А, Б, В); H, отн. ед. – амплитуда (высота) максимума; $\Delta H_{1/2}$, нм – полная ширина на уровне половинной амплитуды.

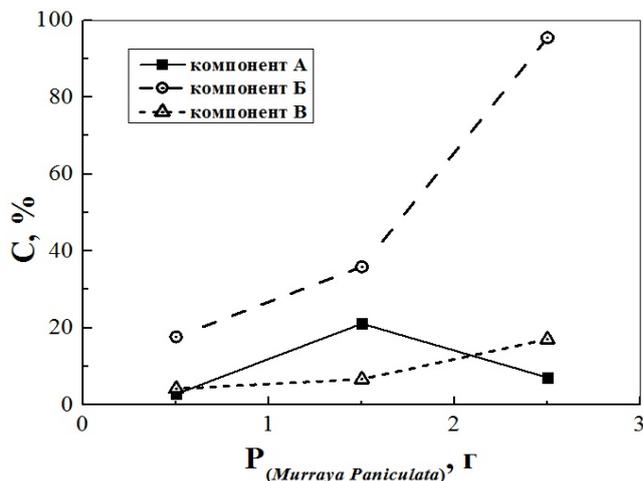


Рис. 2. Зависимость вклада компонент А - В в формировании полосы плазмонного резонанса в спектрах оптического поглощения гидрозолей наночастиц серебра от навески листьев растения *Murraya Paniculata*

Обнаруженное изменение характеристик полосы ППР, наблюдаемой в спектрах оптического поглощения облученных светом водно-спиртовых растворов нитрата серебра и экстракта сушёных листьев *Murraya Paniculata*, происхождение которой связано с образованием гидрозолей серебра в реакции фотовосстановления, может быть связано с изменением вклада компонентов А – В, происходящим в результате изменения содержания субстрата от 0,5 до 2,5 г (рисунки 1, б, 2, таблица). Зависимость вклада компонента А от содержания навески субстрата является экстремальной, в то время как вклады компонентов Б, В возрастают с увеличением содержания навески субстрата. Во всех рассмотренных случаях спектральная форма полосы ППР определяется вкладом компонента Б.

Экстремальная динамика изменения соотношения вкладов компонентов А-В (таблица, рисунок 2) в формирование полосы ППР в водно-спиртовых растворах нитрата серебра и экстракта сушёных листьев *Murraya Paniculata*, может характеризовать возможный механизм процесса

агломерации как ряд последовательных стадий соединения вновь образующихся НЧ серебра в агрегаты более крупных размеров. Вероятно, НЧ серебра, приводящие к появлению компонента А, сразу после возникновения вступают в реакции соединения между собой и с другими НЧ, приводя к образованию более крупных НЧ, ответственных за появление компонентов Б и В полосы ППР.

С другой стороны, поскольку полученный экстракт листьев растения *Murraya Paniculata* представляет собой смесь различных классов органических соединений (кумарины, флавоноиды и др. [1]), то можно предположить, что полифенольные соединения, экстрагированные из листьев растения *Murraya Paniculata*, способны эффективно восстанавливать катионы серебра под действием света. Тогда природу компонентов А-В можно объяснить как следствие одновременного протекания различных фотохимических реакций восстановления катионов серебра, за которыми следуют процессы агломерации частиц. В этом случае формирование трёх групп НЧ серебра, характеризуемых полосами ППР А, Б, В, свидетельствует о различной скорости рассматриваемых процессов фотохимического восстановления ионов и агломерации НЧ серебра.

Настоящее исследование было проведено при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 17-07-00524) и РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № 43-2018).

Список литературы

1. Amina Khatun, Mahmudur Rahman, Shamima Jahan. Preliminary phytochemical, cytotoxic, thrombolytic and antioxidant activities of the methanol extract of *Murraya exotica* Linn. Leaves // Orient Pharm. Med. 2014. Vol. 14. - PP. 223-229. DOI 10.1007/s13596-014-0150-x.

УДК 548.25, 544.546, 678.743.71

Арсентьев М.А., Полунин К.С., Рындя С.М., Смолянский А.С.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОРАДИАЦИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Полунин Кирилл Сергеевич, студент 3 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;
Смолянский Александр Сергеевич, к.х.н., доцент, главный специалист кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Арсентьев Михаил Александрович, инженер-технолог ООО «МЕТАКЛЭУ. Исследования и Разработки», Сколково, Москва, Россия,
e-mail: mihail.arsentyev92@gmail.com;

Рындя Сергей Михайлович, к.ф.-м.н., заведующий лабораторией Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Россия.

Методом атомно-силовой микроскопии обнаружены многочисленные кристаллические структуры на поверхности политетрафторэтилена. Показано, что сферолиты политетрафторэтилена содержат ламеллярные структуры класса «flat-off» высотой до 10 нм и толщиной ~0,1 нм. Терморadiационная обработка политетрафторэтилена приводит к уменьшению размера и увеличению концентрации поверхностных сферолитов, а также к ускорению процесса трансформации ламеллярных структур в фибриллы и последующему формированию сферолитов.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, ионизирующее излучение, температура, модификация, поверхность, сферолит, ламель, фибрилла, рост, атомно-силовая микроскопия.

INFLUENCE OF THERMORADIATION MODIFICATION ON SURFACE CRYSTALLIZATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Arsent'ev M.A.*, Polunin K.S., Ryndya S.M.***, Smolyanskii A.S.

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

*METACLAY R&D Ltd., Skolkovo, Moscow, Russia

***National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia

By means of atomic force microscopy numerous crystal structures on the surface of polytetrafluoroethylene have been studied. It was found, that polytetrafluoroethylene spherulites had the "flat-off" lamellar structure a height up to 10 nm and a thickness of ~0.1 nm. Thermal radiation treatment of polytetrafluoroethylene leads to a decrease in the size and increase in the concentration of surface spherulites, as well as to an acceleration of the transformation of lamellar structures into fibrils and the subsequent formation of spherulites.

Keywords: polytetrafluoroethylene, ionizing radiation, temperature, modification, surface, spherulite, lamella, fibril, growth, atomic force microscopy.

В последнее время значительный интерес вызывают исследования структуры и свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ), радиационно-модифицированного при температурах, превышающих температуру плавления кристаллитов полимера [1]. Показано [1,2], что терморadiационная обработка ПТФЭ способна оказать значительное влияние на кристаллическую структуру полимера. При этом, в силу способности полимерных цепей к образованию складок, могут возникать различные формы поверхностных кристаллов ПТФЭ (ламели, фибриллы, сферолиты) [3,4].

Цель настоящего исследования состояла в сравнительном изучении методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) морфологии кристаллов, образованных на поверхности ПТФЭ и

терморadiационно-модифицированного ПТФЭ (ТРМ-ПТФЭ).

Для получения образцов ТРМ-ПТФЭ использовали порошкообразный ПТФЭ марки ПН-90 (ГОСТ 10007-80). Удаление агрегатов частиц ПТФЭ (гомогенизация состава порошков полимера) проводили при комнатной температуре в растворе изопропилового спирта (ГОСТ 9805-84) посредством воздействия ультразвука с частотой 44,0 МГц в течение 10–15 минут (использовали диспергатор И100-6/1-1). Затем раствор фильтровали сквозь ядерные фильтры с диаметром пор ~0,1 мкм (производство «ТРЕКПОР ТЕХНОЛОДЖИ», г. Дубна МО) и осадок сушили при температурах 40 - 50°C до постоянного веса.

Далее композицию помещали в пресс-форму и осуществляли её пластикацию с использованием

пресса гидравлического универсального четырёхколонного марки П457 путём прессования в течение одного часа при комнатной температуре и величине приложенного давления от 0,7 до 1,0 МПа. Прессованные образцы (заготовки) получали в виде дисков диаметром 60 мм и толщиной 10 мм.

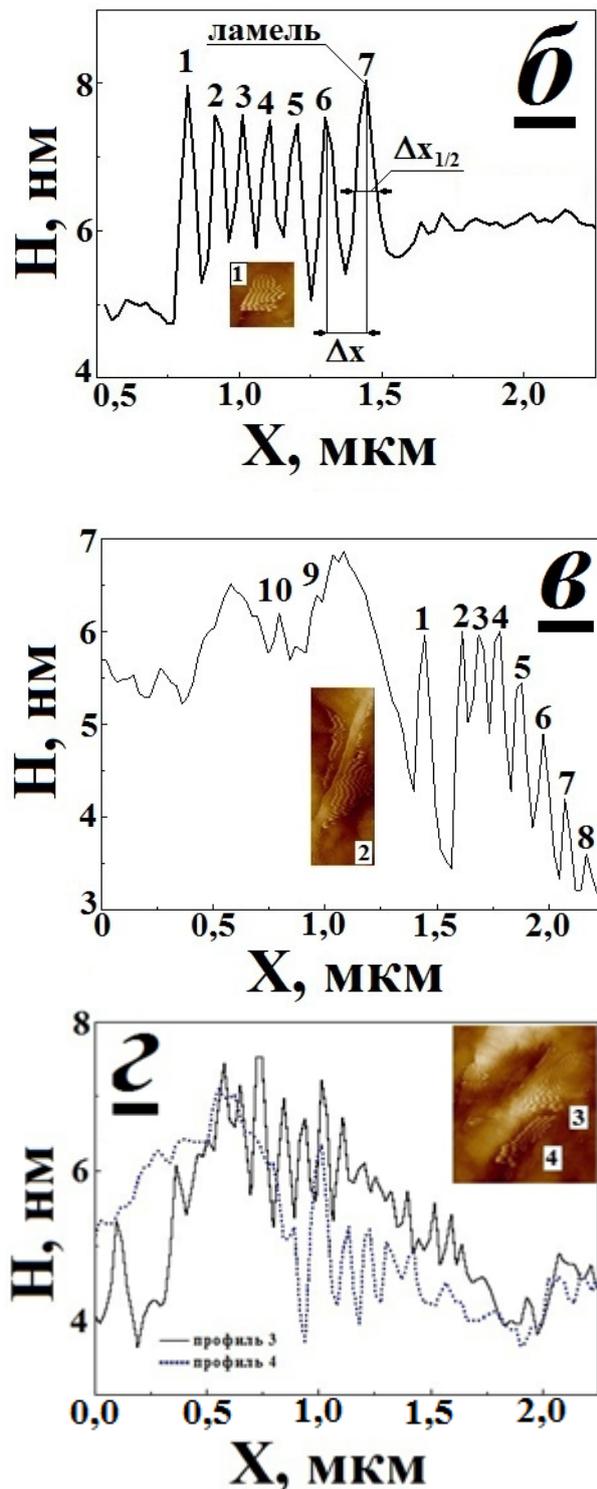


Рис. 1. Изображения сферолитов № 1 – 4 (а) и профили соответствующих областей интереса (б – г) на поверхности политетрафторэтилена, полученные методом атомно-силовой микроскопии (на рисунке области интереса 1 – 4 выделены прямоугольной рамкой белого цвета).

Облучение заготовок ПТФЭ проводили на технологической радиоизотопной установке УК (АО

«НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Обнинск, Калужская область), в специальном радиационно-химическом аппарате. Радиационную обработку осуществляли в атмосфере азота, в расплаве, при температурах от 327 до 350°C, воздействием гамма-излучения ^{60}Co до поглощенной дозы 200 кГр при мощности дозы $1,5 \pm 0,3$ Гр/с. После завершения облучения диски ТРМ-ПТФЭ были выдержаны при температурах 250-300°C и затем медленно охлаждены до комнатной температуры.

Для изучения методом АСМ использовали экспериментальные образцы ПТФЭ и ТРМ-ПТФЭ в виде дисков диаметром 25 мм и толщиной 2 мм, которые получали методом микрофрезерования из исходного или терморadiационно-модифицированного полимера. Для получения АСМ-изображений поверхности использовался сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) «Солвер Опен» («НТ-МДТ Спектрум инструментс», Россия), установленный в шумо-/виброизолирующем шкафу. Сканирование проводилось полуконтактным методом на воздухе при постоянной амплитуде при температуре окружающей среды в диапазоне 22-25°C и относительной влажности воздуха ~50-56%. В процессе измерения профилей поверхности исследуемых областей интереса (рис. 1, а - г) были использованы кантилеверы серии НА_HR с радиусом кривизны острия менее 10 нм.

Обнаружено (рис. 1, а), что поверхность ПТФЭ содержит ряд сферолитов размерами от 1 до 3 мкм (выделены прямоугольными рамками на рис. 1, а), которые имеют чётко выраженную ламеллярную структуру, проявляющуюся в виде ряда равноудалённых друг от друга полос. Как следует из приведённых на рис. 1, б – г, профилей сферолитов, на поверхностях кристалла наблюдаются системы ламелей в виде «хребтов» высотой до 10 нм и толщиной на полувысоте $\Delta x_{1/2} \sim 0,1$ мкм, расстояние между максимумами которых («долины») составляет $\sim 0,1$ мкм. Направление роста ламелей перпендикулярно поверхности сферолита, что позволяет отнести рассматриваемые структуры к классу «flat-off» или «плоских» ламелей [3,4].

Как известно [3,4], происхождение ламелей обусловлено способностью полимерных цепей к образованию складок в процессе кристаллизации. Обнаруженная «flat-off» форма образующихся ламелей свидетельствует о том, что процессы кристаллизации ПТФЭ происходят в условиях затруднённой диффузии низкомолекулярных фрагментов полимерных цепей, которые обеспечивают рост ламелей, из объёма ПТФЭ на его поверхность.

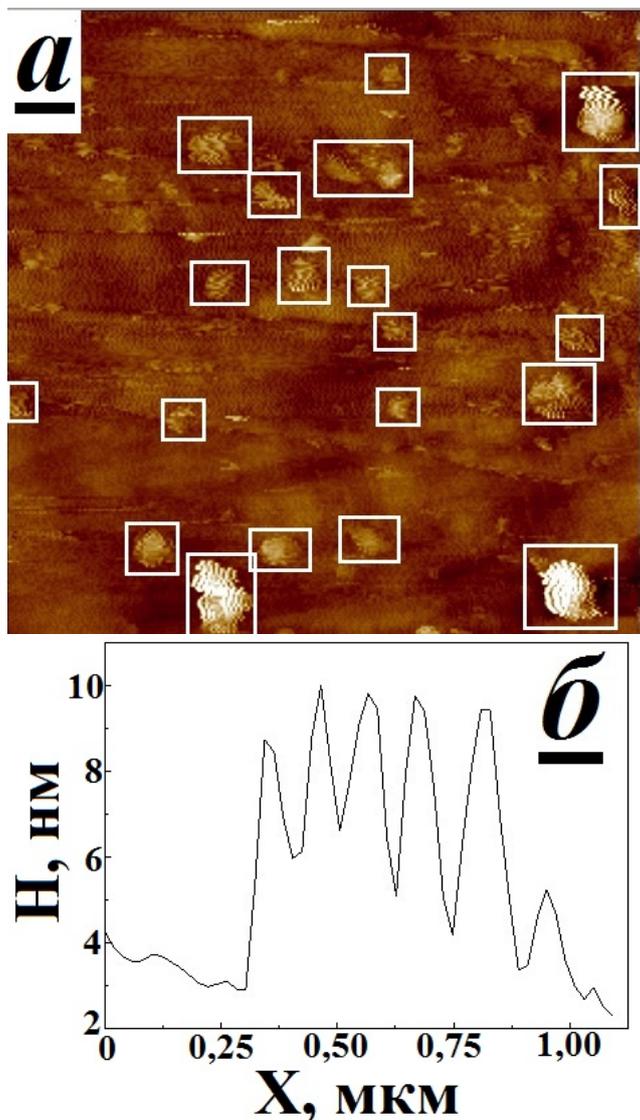


Рис. 2. Изображения сферолитов (а) и профиль области интереса (б) на поверхности терморadiационно-модифицированного политетрафторэтилена, полученные методом атомно-силовой микроскопии (на рисунке области интереса выделены прямоугольной рамкой белого цвета).

Терморadiационная обработка ПТФЭ приводит к значительному увеличению поверхностной концентрации сферолитов (рис. 2). Как и в случае ПТФЭ, в модифицированном полимере практически все обнаруженные сферолиты содержат ламеллярные структуры. Однако размеры сферолитов в ТРМ-ПТФЭ не превышают 1 – 1,5 мкм, а толщина ламелей в сферолитах на поверхности ТРМ-ПТФЭ примерно в два раза выше $\Delta x_{1/2}$, зафиксированного для ПТФЭ (рис. 1, б, 2, б), что приводит к взаимному перекрытию ламелей и

началу формирования следующего уровня поверхностной кристаллической структуры ПТФЭ - фибрилл. Дальнейший рост фибриллярных структур завершается образованием сферолитов (рис. 1, а, 2, а).

Таким образом, метод АСМ может быть эффективно использован для контроля поверхностной кристалличности ПТФЭ, ТРМ-ПТФЭ и материалов на основе указанных полимеров. Увеличение площади поверхности ТРМ-ПТФЭ, занятой сферолитами, относительно ПТФЭ, может быть причиной значительного улучшения трибологических характеристик ТРМ-ПТФЭ [2]. Обнаруженное уменьшение размеров сферолитов в ТРМ-ПТФЭ по сравнению с исходным полимером согласуется с результатами рентгенофазового анализа рассматриваемых полимеров [1, 2].

Настоящее исследование было проведено при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 17-07-00524. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИЯУ МИФИ «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников».

Список литературы

1. Смолянский А.С. Радиационно-индуцированные изменения степени кристалличности порошкообразного политетрафторэтилена / А.С. Смолянский, М.А. Арсентьев, А.Ю. Рашковский, Е.Д. Политова // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 529–534.
2. Арсентьев М.А. Влияние высокотемпературной радиационной обработки на кристаллическую структуру политетрафторэтилена / М.А. Арсентьев, Е.Д. Политова, Д.П. Кириухин, А.С. Смолянский // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019» 23 – 26 сентября 2019 года, г. Севастополь (принято в печать)
3. Shinotsuka Kei. *In situ* AFM study of near-surface crystallization in PET and PEN / Kei Shinotsuka, Hazel Assender // Journal of Applied Polymer Science. 2016. Vol. 133. №. 48. 44269. <https://doi.org/10.1002/app.44269>
4. Chi-Ming Chanao Polymer surface structures determined using ToF-SIMS / Chan Chi-Ming, Weng Lu-Tao, Lau Yiu-Ting R. // Rev. Anal. Chem. 2014. Vol. 33. № 1. P. 11–30. DOI 10.1515/revac-2013-0015

УДК 66.073.7

Вацура Ф.Я., Тарганов И.Е., Кадирбеков А.А., Пьяе Пьо Аунг, Трошкина И.Д.

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА РАФИНАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИН

Вацура Федор Ярославович, аспирант 1 года кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Тарганов Игорь Евгеньевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Пьяе Пьо Аунг, аспирант 4 года кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

e-mail: mice@gmail.com

Трошкина Ирина Дмитриевна, д.т.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: tid@rctu.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Минусская площадь, дом 9

Кадирбеков Алимжан Абдуайтович, докторант 2 курса, Таразский государственный университет имени М.Х.

Дулати, Тараз, Казахстан

080012, Казахстан, г. Тараз, ул. Сулейменова, 7

В статических условиях изучена возможность очистки рафинатов, содержащих амин, адсорбцией на природном неорганическом и синтетическом полимерном сорбентах. Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика адсорбции амина из водных растворов этими адсорбентами. Определены значения констант скорости и выбрана лимитирующая стадия процесса адсорбции амина.

Ключевые слова: адсорбция, рафинат, амин, природный неорганический адсорбент, полимерный синтетический адсорбент, кинетика, константа скорости

ADSORPTION PURIFICATION OF RAFFINATES CONTAINING AMINE

Vatsura F.Ya., Targanov I.E., Kadirbekov A.A.*, Pyae Phyong Aung., Troshkina I.D.,

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

*M. Kh. Dulaty Taraz State University, Taraz, Kazakhstan

In static conditions, the possibility of purification of refined, amine-containing compounds was studied by adsorption on natural inorganic and synthetic polymeric sorbents. The kinetics of the adsorption of amine from aqueous solutions by these adsorbents was studied by the method of limited solution volume. The values of the rate constants were determined and the limiting stage of the amine adsorption process was chosen.

Keywords: adsorption, raffinate, amine, natural inorganic adsorbent, polymer synthetic adsorbent, kinetics, rate constant

Экстракционный метод очистки и выделения металлов нашел широкое применение в гидрометаллургии. Несмотря на достоинства этого метода – высокую скорость и селективность, он обладает рядом недостатков. Одним из них является унос экстрагента вследствие растворения органических молекул в водных растворах за счет их гидрофильности. Масштабное использование этого метода обуславливает большие объемы сбросных водных растворов, содержащих растворенный экстрагент или его смесь с разбавителем.

В целях снижения риска загрязнений и совершенствования процессов гидрометаллургического передела очистка растворов такого состава перед сбросом их в окружающую среду актуальна.

Цель работы – получение кинетических характеристик адсорбции триалкиламина из рафината с использованием в качестве адсорбента природного неорганического материала – ракушечника (Казахстан) и синтетического полимерного носителя марки Поролас Т (Россия).

Элементный состав ракушечника, используемого в работе, следующий, %: Ca, 33,1; O, 52,1; C, 13,3; Mg, 1,0; Al, 0,14; Si, 0,34. Характеристики стиролдивинилбензольного неионогенного полимера Поролас Т представлены в каталоге [1]. Удельная поверхность его составляет 700-900 м²/г.

Для определения емкостных характеристик выбранных адсорбентов эксперименты по адсорбции третичного амина из его водных растворов с концентрацией $C_{орг}$ 17,3 ммоль/дм³ проводили в статических условиях. Соотношение фаз сорбент: раствор составляло 1 : 100 (г : мл). После контакта фаз осуществляли их разделение и определяли оптическую плотность раствора. По разнице концентраций амина в исходном и конечном растворе с учетом соотношения фаз рассчитывали адсорбционную емкость.

Статическая емкость адсорбентов по амину составила: 0,456 г/г ракушечника (степень извлечения –93 %), 0,44 г/г Поролас Т (степень извлечения – 91 %).

Кинетику адсорбции изучали методом ограниченного объема раствора. Интегральные кинетические кривые адсорбции амина из водных растворов выбранными материалами имеют характерную выпуклую форму (рисунок 1).

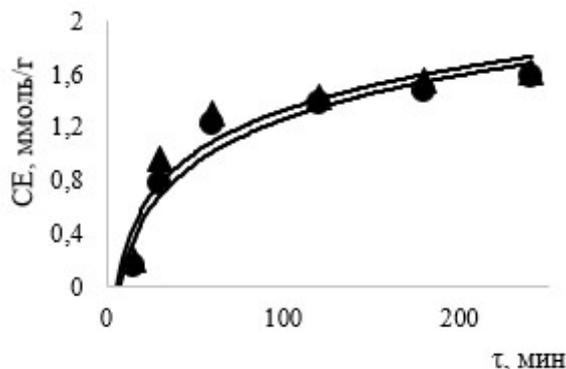


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые адсорбции амина материалами:
● - Поролас Т, ▲ – ракушечник

Для обработки кинетических данных (рисунок 1) использованы известные модели псевдопервого порядка, псевдвторого порядка и Еловича.

Кинетические уравнения этих моделей в линейной форме имеют вид:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} \tau,$$

$$\frac{\tau}{Q_t} = \frac{1}{k_3 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \tau,$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \tau,$$

где Q_e , Q_t – сорбционная емкость равновесная и в момент времени τ , ммоль/г,

k_1 , k_2 – константы скорости псевдопервого и псевдвторого порядка, мин^{-1} , $\text{г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$ соответственно;

α – начальная скорость сорбционного процесса, $\text{г}/(\text{ммоль} \cdot \text{мин})$;

β – константа Еловича, $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$.

Зависимости обработанных кинетических данных в линейризованных координатах по моделям: псевдопервого порядка, псевдвторого порядка, модели Еловича представлены на рисунках 2-4, соответственно.

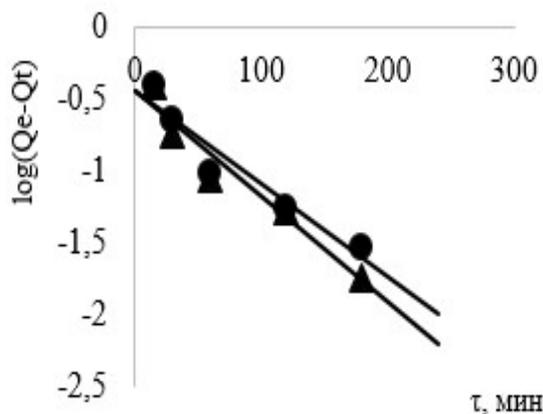


Рис. 2. Линейризованные кинетические кривые по модели псевдопервого порядка адсорбции амина из водных растворов материалами:
● – Поролас Т, ▲ – ракушечник

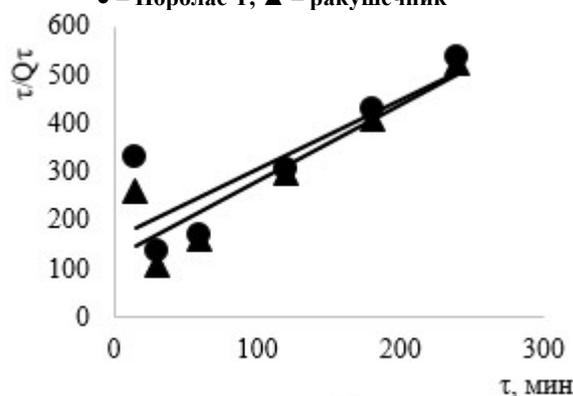


Рис. 3. Линейризованные кинетические кривые по модели псевдвторого порядка адсорбции амина из водных растворов материалами:
● – Поролас Т, ▲ – ракушечник

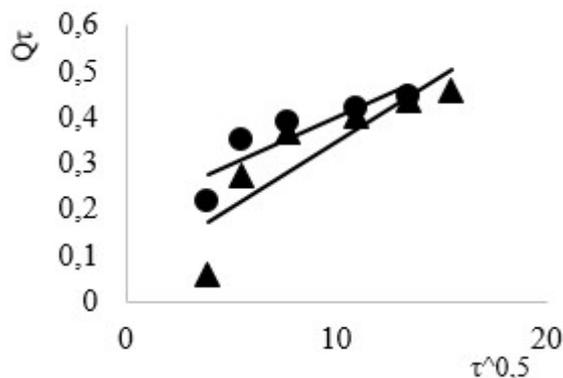


Рис. 4. Линейризованные кинетические кривые по модели Еловича адсорбции амина из водных растворов материалами: ● – Поролас Т, ▲ – Ракушечник.

Константы скорости адсорбции амина, рассчитанные с использованием различных кинетических моделей, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Константы скорости адсорбции амина, рассчитанные по кинетическим моделям псевдопервого порядка, псевдвторого порядка, модели Еловича

Модель псевдопервого порядка		Модель псевдвторого порядка		Модель Еловича	
k_1 ,	R^2	k_2 ,	R^2	β ,	R^2
1/мин		$\Gamma \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$		$\Gamma \cdot \text{ммоль}^{-1}$	
Ракушечник					
0,016	0,9433	0,634	0,8294	34,9	0,7631
Поролас Т					
0,015	0,9303	0,7	0,7064	33,1	0,8127

Полученные результаты свидетельствуют о том, что кинетика адсорбции амина адекватно описывается по модели псевдопервого порядка.

Таким образом, полученные в работе данные по очистке рафинатов, содержащих третичный амин, показывают возможность использования для этой цели как ракушечника, так неионогенного полимера Поролас Т. При этом лучшими емкостными и кинетическими характеристиками обладает ракушечник.

Список литературы

1. Ионнообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник. 4-е изд., перераб. и доп. М.: ВНИИХТ, 1989.
2. Lagergren S. // Kung Sven Vetem Hand. 1898. Vol. 24:1. P. 39-45.
3. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // J. of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 681-689.

УДК 669.849

Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Трошкина И.Д.

АДСОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Вей Мое Аунг, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Марченко Марина Валерьевна, студент 6 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Трошкина Ирина Дмитриевна, д.т.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: tid@rctu.ru.

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

Изучена адсорбция рения из серноокисло-хлоридных растворов активированными углями марок ПФТ, ВСК и ДАС (Россия), также угля марки Ш (Казахстан). Определены значения констант равновесия и констант скорости адсорбции рения. Наилучшими характеристиками сорбции обладают угли марок ПФТ и ДАС.

Ключевые слова: рений, адсорбция, активированный уголь, изотерма, коэффициент распределения, константа скорости, сорбционная емкость, модель.

ADSORPTION OF RHENIUM FROM SULFURIC-CHLORIDE SOLUTIONS BY ACTIVATED CARBONS OF DIFFERENT ORIGIN

Wai Moe Aung, Marchenko M.V., Troshkina I.D.

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

The adsorption of rhenium from acid sulphate-chloride solutions with activated carbons of PFT, VSK and DAS grades (Russia), and SH-grade (Kazakhstan) was studied. The values of equilibrium constants and rate constants of rhenium adsorption are determined. The best characteristics of sorption are observed for carbon brands PFT and DAS.

Keywords: rhenium, adsorption, activated carbon, isotherm, distribution coefficient, rate constant, sorption capacity, model

Научные технологии комплексной переработки минерального и органического сырья предполагают необходимость наиболее полного извлечения всех ценных компонентов. Присутствие в полиметалльном сырье микроколичеств редких и дефицитных элементов, таких как рений, связано с разработкой гидрометаллургических методов и материалов, предназначенных для его глубокого и селективного извлечения. Рений и материалы на его основе используют в производстве жаропрочных суперсплавов с высокими эксплуатационными характеристиками, при получении катализаторов нефтепереработки, способствующих повышению октанового числа, в электронике [1].

Широкое его применение ограничено мировыми запасами сырья, что обуславливает его использование в тех областях, где он незаменим.

Для выделения рения, который существует в растворах в виде отрицательно заряженного перренат-аниона, из низкоконцентрированных растворов используется сорбционный метод с применением анионитов различного типа [1]. Повторное концентрирование рения из образующихся элюатов возможно с применением ТВЭКСов и импрегнатов – сорбционных материалов с химически не связанным экстрагентом [2].

Увеличение рентабельности производства рения может идти по направлению включения в процесс более дешевых и менее дефицитных сорбционных материалов – например, активированных углей, которые использовались для его выделения из растворов, образующихся при переработке ренийсодержащего молибденового сырья [1].

Цель настоящей работы – получение сорбционных характеристик российских активированных углей последнего поколения при извлечении рения из серноокисло-хлоридных растворов.

Используемые в работе активированные угли произведены в ОАО «ЭНПО «Неорганика» (Россия) из различного природного и синтетического минерального и органического сырья: кокосового ореха, каменного угля – антрацита, отходов реактопластов (таблица 1 [3]).

Кроме этого, в работе изучали сорбцию рения на активированном угле марки Ш (Казахстан), получаемого из коксового сырья.

Эксперименты по сорбции рения активированными углями проводили в статических условиях из серноокисло-хлоридных растворов ($[\text{SO}_4^{2-}]$, 10 г/л; $[\text{Cl}^-]$, 1 г/л) с концентрацией по рению 20 мг/л и кислотностью, соответствующей pH 2.

Таблица 1. Характеристики активированных углей марок ВСК-300, ПФТ и ДАС

Характеристики	Марка АУ		
	ВСК-300	ПФТ	ДАС
Исходное сырье	Скорлупа кокосового ореха	Отходы реактопластов	Антрацит
Насыпная плотность, г/дм ³	387	290	872
Прочность, % (ГОСТ 16188-70)	87,6	84,5	83,3
Содержание золы, %	3,3	12,1	7,1
Объем пор, см ³ /г			
– суммарный	0,98	1,28	0,23
– макропор	0,05	0,35	0,03
– мезопор	0,10	0,26	0,07
– микропор	0,83	0,67	0,13
Размер микропор, нм	1,51	1,70	1,55
Адсорбционная способность, мг/г			
– по метиленовому голубому	327	245	58
– по йоду	1150	1100	600

Выбранный состав растворов моделировал состав продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльного сырья [4]. Соотношение фаз уголь: раствор при сорбции рения составляло 1:500 (г : мл).

После контакта фаз осуществляли их разделение и анализировали водную фазу на рений с помощью фотометрического метода. Содержание (сорбционную емкость, СЕ) рения в угле определяли балансовым методом по разнице концентраций рения в исходном и конечном растворе с учетом соотношения фаз. Коэффициент распределения рения (K_d , мл/г) рассчитывали как отношение равновесной емкости угля по рению к его равновесной концентрации в растворе.

Данные по сорбции рения активированными углями приведены в таблице 2.

Таблица 2. Сорбция рения активированными углями из серноокисло-хлоридных растворов

Уголь	СЕ, мг/г	K_d , мл/г	Степень извлечения, %
ПФТ	9,8	21500	97,7
ДАС	8,9	3900	88,6
ВСК	6,8	1057	67,9
Ш	6,3	859	63,2

Как видно из таблицы 2, все выбранные угли эффективно извлекают рений, коэффициент распределения находится в интервале $859 \div 21500$ мл/г. Поскольку коэффициент распределения рения в активированном угле марки ВСК имеет меньшее значение среди остальных российских углей, равновесные характеристики изучали с использованием углей марок ПФТ, ДАС и Ш.

Изотермы сорбции углями марок ПФТ и Ш имеют форму изотерм Фрейндлиха, а ДАС – Ленгмюра. Рассчитанные по выбранным моделям константы сорбционного равновесия, определяющие

энергию взаимодействия сорбтива с углями (марок ПФТ и Ш), представлены в таблице 3.

Таблица 3. К обработке по уравнению Фрейндлиха

Уголь	Константа равновесия	Показатель $1/n$
ПФТ	$2,14 \pm 0,05$	0,3
Ш	$2,12 \pm 0,11$	

Константа Ленгмюра при описании сорбции рения углем ДАС составила $2,31 \pm 0,164$, а максимальная емкость – 97,9 мг/г.

Кинетику сорбции рения изучали методом ограниченного объема раствора. Интегральные кинетические кривые сорбции рения активированными углями ПФТ, ДАС, Ш из серноокисло-хлоридных растворов имеют характерную выпуклую форму (рисунок 1).

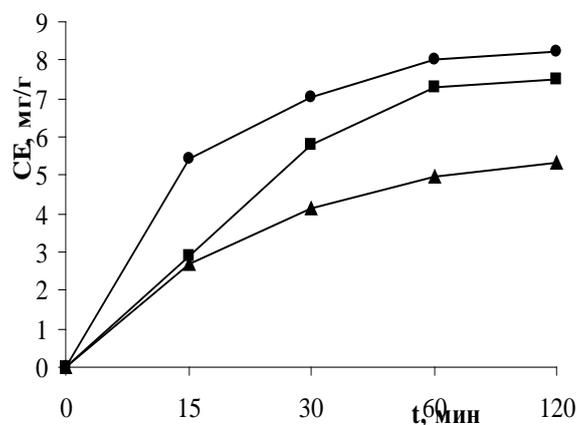


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции скандия активированными углями: ● – ПФТ, ■ – ДАС, ▲ – Ш

Константы скорости сорбции рения, рассчитанные с использованием различных кинетических моделей [5,6], приведены в табл. 4.

Таблица 4. Константы скорости сорбции рения активированными углями

Модель псевдопервого порядка		Модель псевдovторого порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_p, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
Уголь ПФТ							
0,0014	0,650	0,1004	0,999	2,79	0,906	0,0851	0,801
Уголь ДАС							
0,0031	0,555	0,289	0,972	2,12	0,869	0,0596	0,752
Уголь Ш							
0,0419	0,995	0,127	0,997	2,3	0,894	0,062	0,813

Полученные результаты свидетельствуют о том, что кинетика адсорбции рения активированными углями ПФТ, ДАС и Ш лучше описывается по модели псевдovторого порядка.

Сравнительный анализ равновесных и кинетических сорбционных характеристик исследованных активированных углей различного происхождения позволяет выбрать угли марок ПФТ и ДАС как наиболее эффективные при сорбции рения из слабokислых сульфатно-хлоридных растворов.

Авторы выражают благодарность профессору, доктору технических наук Мухину Виктору Михайловичу за предоставленные образцы активированных углей и консультативную помощь при проведении работы.

Список литературы

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.

2. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов // Рос. хим. журнал. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. LXI, № 4. С. 54–65.

3. Мухин В.М., Зубова И.Д., Гурьянов В.В. И др. Новые технологии получения активных углей из реактопластов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 191-195.

4. Подземное выщелачивание полиэлементных руд /Лаверов Н.П., Абдульманов И.Г., Бровин К.Г. и др.; Под ред. Лаверова Н.П. М.: Издательство Академии горных наук, 1998. 446 с.

5. Lagergren S. // Kung Sven Vetem Hand. 1898. Vol. 24:1, P. 39-45.

6. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // J. of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 681–689.

УДК 542.61.

Нгуен Тхи Иен Хоа, Гавриченко Н.В., Степанов С.И.

СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ Ce(III) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-ТБФ

Нгуен Тхи Иен Хоа, аспирант 2-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: yenhwa7234@gmail.com;

Гавриченко Никита Владимирович, студент 5-го курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Минусская площадь, д. 9

Синергетная экстракция смесями экстрагентов широко используется для разделения редкоземельных элементов. В настоящей работе изучена химия экстракции Ce(III) смесями нитрата метил-три-н-октиламмония и три-н-бутилфосфата из нитратных растворов методом изомолярных серий. По положению максимумов на синергетной кривой экстракции установлены составы экстрагирующихся смешанных комплексных соединений нитрата церия (III) с изученными экстрагентами. Основным экстрагируемым соединением является комплекс состава $[CH_3(C_8H_{17})_3N]_2[Ce(NO_3)_5 \cdot 3(C_4H_9O)_3PO]$.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, церий(III), синергетная экстракция, нитрат метилтри-н-октиламмония, три-н-бутилфосфат, метод изомолярных серий.

SYNERGIC EXTRACTION OF Ce(III) FROM NITRATE SOLUTIONS BY MIXTURES OF TOMAN-TBP

Nguyen Thi Yen Hoa, Gavrichenko N.W., Stepanov S.I.

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

Synergic solvent extraction are widely used for rare earth elements separation. In present paper the extraction of Ce (III) from nitrate solutions by mixtures of methyl-tri-n-octylammonium nitrate and tri-n-butylphosphate, using method of isomolar series is investigated. The composition of extracted nitrate Cerium (III) complexes with extractants up to position of maximums on the synergic curve are established. The general extracted complex is $[CH_3(C_8H_{17})_3N]_2[Ce(NO_3)_5 \cdot 3(C_4H_9O)_3PO]$.

Keywords: rare earth elements, Cerium (III), synergic extraction, methyl-tri-n-octylammonium nitrate, tri-n-butylphosphate, method of isomolar series.

Жидкостная экстракция является основным методом разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) с получением чистых индивидуальных оксидов и последующим их использованием в готовых изделиях. В качестве основных экстрагентов для разделения РЗЭ традиционно используют нейтральные фосфорорганические соединения, такие как три-н-бутилфосфат (ТБФ), три-н-октилфосфиноксид (ТОФО), P-509, фосфорорганические и карбоновые кислоты: ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК), изододецилфосфетановую кислоту (ИДДФК), высшие изокарбоновые кислоты (ВИКК-2), Versatic-10, а также анионообменные экстрагенты: триоктиламин (ТОА), метилтриоктиламмоний нитрат (ТОМАН) и некоторые другие. В то же время, разделительная экстракция РЗЭ известными промышленно-выпускаемыми экстрагентами ограничена хорошо изученной селективностью таких экстрагентов, поэтому дальнейшее развитие новых эффективных разделительных схем РЗЭ может быть осуществлено

только на пути синтеза новых селективных экстрагентов, или путем подбора синергетных смесей уже известных экстрагентов и условий проведения синергетной экстракции.

Исследование синергетной экстракции базируется, прежде всего, на определении химии экстракции смесями двух или более экстрагентов для выявления наиболее эффективных композиций, обладающих максимальными коэффициентами разделения. Большую информационную роль в изучении состава экстрагируемых синергетных комплексов играет метод изомолярных серий, предложенный в [1] и развитый для экстракционной химии РЗЭ в нитратных средах в [2]. В этой же работе представлен обзор изученных методом изомолярных серий экстракционных систем, включающих РЗЭ, смеси ТБФ и ТОМАН или нитрат метилтриалкиламмония (ТАМАН).

В настоящей работе представлены результаты исследования синергетной экстракции трехвалентного церия из нитратных растворов с

низким содержанием азотной кислоты смесями ТОМАН-ТБФ методом изомолярных серий, с определением составов экстрагируемых соединений. Ранее экстракция церия (III) в такой системе не была подробно изучена.

В работе использован $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ТБФ и ТОМАН квалификации «ч», NH_4NO_3 , HNO_3 , NH_4OH и толуол – «хч». Исходные растворы $\text{Ce}(\text{III})$ готовили растворением точных навесок $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NH_4NO_3 и рассчитанной аликвоты 2,0 М HNO_3 в мерной колбе на 250 мл и доводили до метки дистиллированной водой. 1,0 М изомолярные растворы ТОМАН и ТБФ в толуоле готовили растворением точно взвешенных навесок экстрагентов в мерной колбе на 100 мл с последующим доведением до метки разбавителем. Для подтверждения состава приготовленных растворов проводили определение содержания ТОМАН титрованием его йодидной формы 0,1 М раствором AgNO_3 в присутствии йодид-селективного электрода на иономере марки ЭВ-74 [3]. Содержание $\text{Ce}(\text{III})$ в исходных и равновесных водных растворах определяли трилометрически в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [4]. Содержание $\text{Ce}(\text{III})$ в органической фазе рассчитывали по разнице концентраций в исходном и равновесном водных растворах. Экстракцию проводили в делительных воронках при соотношении объемов органической и водной фаз $\text{O}:\text{B} = 1:1$, температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, времени контакта 10 минут и времени расслаивания фаз 20 минут. При определении концентрации металла в водных растворах по 3-5 параллельным титрованиям проводили статистическую обработку экспериментальных данных с расчетом ошибки титрования [5].

Расчет коэффициентов распределения $\text{Ce}(\text{III})$ проводили по формуле;

$$D_{\text{Ce}} = (\text{C}_{\text{исх.}} - \text{C}_{\text{равн.}}) / \text{C}_{\text{равн.}} \quad (1)$$

где: D_{Ce} – коэффициент распределения $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{C}_{\text{исх.}}$ и $\text{C}_{\text{равн.}}$ – исходная и равновесная концентрация $\text{Ce}(\text{III})$ в водном растворе, соответственно. Расчет синергетного эффекта проводили по известной формуле [1]:

$$S_{\text{Ce}} = D^{\text{см}}_{\text{Ce}} / (D^1_{\text{Ce}} + D^2_{\text{Ce}}), \quad (2)$$

где: S_{Ce} – синергетный эффект (коэффициент), $D^{\text{см}}_{\text{Ce}}$, D^1_{Ce} , D^2_{Ce} – коэффициенты распределения $\text{Ce}(\text{III})$ в смесь экстрагентов, экстрагент 1 и экстрагент 2, соответственно, при условии, что концентрация экстрагента 1 и 2 в смеси равна концентрации этих же экстрагентов в их индивидуальных растворах.

Если величина синергетного коэффициента больше 1, наблюдается синергетная экстракция, если меньше 1 – антагонистический эффект. При расчете величин D_{Ce} и S_{Ce} также проводили оценку ошибки определяемых параметров в соответствии с [5]. На рисунке 1 представлены зависимости коэффициентов распределения $\text{Ce}(\text{III})$ от концентрации ТБФ, ТОМАН и состава их 1,0 М изомолярных смесей в толуоле при экстракции из водного раствора, содержащего 1,0 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 и 0,01 М HNO_3 . Средняя статистическая погрешность в определении и расчете коэффициентов распределения $\text{Ce}(\text{III})$ в органические растворы составила 2,2 % и не превышала 4,21 %.

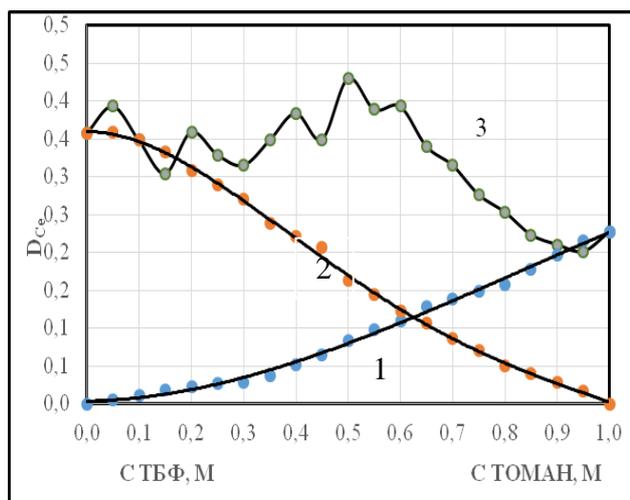


Рис. 1. Зависимость D_{Ce} от концентрации ТБФ (1), ТОМАН (2) и состава 1,0 М изомолярных смесей ТОМАН-ТБФ (3) при экстракции $\text{Ce}(\text{III})$ из нитратных растворов

Зависимости D_{Ce} от концентрации экстрагентов носят возрастающий с ростом их концентрации характер, в то время как зависимость от состава смесей имеет несколько максимумов, отвечающих экстракции различных смешанных комплексов $\text{Ce}(\text{III})$ с ТБФ и ТОМАН. Для определения их состава необходимо рассмотреть зависимость S_{Ce} от состава смесей, рисунок 2. Для сравнения показана зависимость $(D_{\text{Ce}}^{\text{ТБФ}} + D_{\text{Ce}}^{\text{ТОМАН}})$ от состава смесей при экстракции индивидуальными растворами ТБФ и ТОМАН в толуоле, при концентрациях, соответствующих их значениям в смеси. На синергетной кривой имеется несколько максимумов в области составов от 0,2 М ТБФ-0,8 М ТОМАН до 0,8 М ТБФ-0,2 М ТОМАН, таблица 1.

Таблица 1. Мольные отношения ТОМАН : ТБФ в максимумах синергетной кривой при экстракции $\text{Ce}(\text{III})$ из нитратных растворов, содержащих 1,0 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 и 0,01 М HNO_3

ТБФ, М	0,2	0,4	0,5	0,6	0,65	0,7	0,8
ТОМАН, М	0,8	0,6	0,5	0,4	0,35	0,3	0,2
ТБФ : ТОМАН	1:4	2:3	1:1	3:2	1,85:1	2,3:1	4:1

Максимальное значение S_{Ce} соответствует соединению с мольным отношением ТОМАН:ТБФ = 1:1, которое может соответствовать трем комплексам: $R_4N[Ce(NO_3)_4 \cdot 1(R'O)_3PO]$, $(R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 \cdot 2(R'O)_3PO]$ и $(R_4N)_3[Ce(NO_3)_6 \cdot 3(R'O)_3PO]$, где: R_4N^+ - четвертичный аммониевый катион ТОМАН, $R' = C_4H_9$ - бутил в ТБФ.

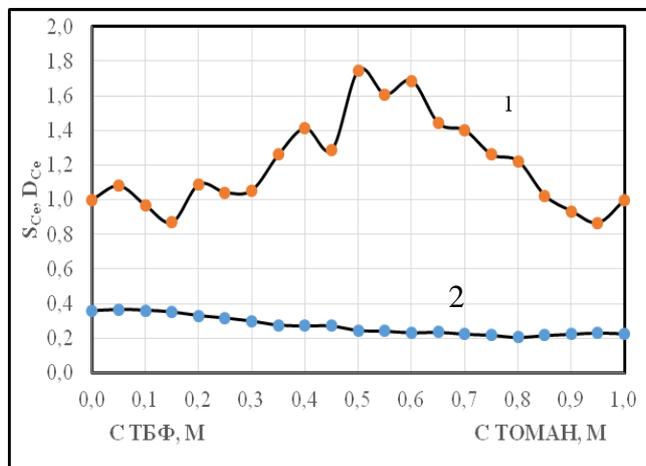


Рис. 2. Зависимость S_{Ce} (1) и $(D_{Ce}^{ТБФ} + D_{Ce}^{ТОМАН})$ (2) от состава 1,0 М изомольных смесей ТБФ-ТОМАН в толуоле

С учетом ближайшего максимума при отношении ТБФ:ТОМАН=3:2, соответствующего комплексу $(R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 \cdot 3(R'O)_3PO]$, предпочтение может быть отдано составу $(R_4N)_2[Ce(NO_3)_5 \cdot 2(R'O)_3PO]$. В то же время при насыщении смесей ТОМАН-ТБФ церием (III) в условиях недостатка экстрагентов экстрагируемым комплексом может стать $R_4N[Ce(NO_3)_4 \cdot 1(R'O)_3PO]$. При недостатке ТБФ в смеси с меньшим значением S_{Ce} экстрагируется комплекс $(R_4N)_3[Ce(NO_3)_6 \cdot 2(R'O)_3PO]$, а при недостатке ТОМАН – комплексы состава $R_4N[Ce(NO_3)_4 \cdot (1-3)(R'O)_3PO]$, содержащие от 1 до 3 молекул ТБФ. Крайние значения мольных отношений ТБФ:ТОМАН указывают на дополнительную внешнесферную сольватацию свободным экстрагентом комплекса состава $R_4N[Ce(NO_3)_4 \cdot 1(R'O)_3PO]$, причем увеличение количества молекул ТОМАН в смешанном комплексе приводит к росту зарядности его анионной части от $[Ce(NO_3)_4]^-$ до $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$.

Небольшой синергетный эффект наблюдается для состава 0,05 ТБФ+0,95 ТОМАН, т.е. при значительном избытке четвертичной соли. В этом

случае возможно образование комплекса состава $(R_4N)_3[Ce(NO_3)_6 \cdot (R'O)_3PO]$ дополнительно сольватированного 6-12 молекулами ТОМАН, находящимися во внешней координационной сфере с образованием сольвата состава $(R_4N)_3[Ce(NO_3)_6 \cdot (R'O)_3PO] \cdot (6-12)R_4NNO_3$. Во всех рассмотренных случаях остается не обсужденным вопрос о вхождении ТБФ во внутреннюю координационную сферу $Ce(III)$. На основании литературных данных [2] можно полагать, что во внутреннюю координационную сферу комплексов с небольшим содержанием ТБФ входит функциональная фосфорильная группа – $P=O$ в качестве нейтрального лиганда, а при избытке ТБФ – его молекулы образуют внешнесферные сольваты, подобно сольватам с ТОМАН.

Таким образом, основным мотивом в изменении состава образующихся синергетных комплексов является взаимное замещение молекул одного или другого экстрагента во внутренней координационной сфере церия(III) с ростом концентрации соответствующего компонента смеси. При увеличении содержания ТОМАН наблюдается рост зарядности анионной части комплекса и переход от однозарядного к трехзарядному нитратному комплексу. Рост концентрации нейтрального ТБФ не приводит к изменению заряда анионной части, но увеличивает число молекул ТБФ в составе комплекса. Избыток молекул экстрагента приводит к дополнительной внешнесферной сольватации образующихся комплексов.

Список литературы

1. Taube M., Siekierski S. О синергетических эффектах в экстракции урана и плутония. *Nukleonika*, 1961. V. 6. № 7-8. P. 489-502.
2. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ. 2004. 347 с.
3. Федянина Л.Б., Степанов С.И., Сергиевский В.В., Фролов Ю.Г. Анализ солей четвертичных аммониевых оснований. Труды МХТИ. Химия и технология органических веществ и высокомолекулярных соединений М.: 1974. вып. LXXX, с. 15-16.
4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
5. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Из-во «Химия». 1971. 824 с.

УДК 542.61:546.62

Хтет Йе Аунг, Бояринцев А.В., Степанов С.И.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ АЛЮМИНИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И ФТОРИДА НАТРИЯ

Хтет Йе Аунг, аспирант 3 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: htetyeaung61058@gmail.com;

Бояринцев Александр Валентинович, к.х.н, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Представлены результаты по выщелачиванию алюминия из отходов переработки бокситов по методу Байера – красных шламов водными растворами гидроксида натрия, фторида натрия и их смесями.

Ключевые слова: алюминий, красные шламы, гидроксид натрия, фторид натрия, выщелачивание.

LEACHING OF ALUMINIUM FROM RED MUDS BY AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM HYDROXIDE AND SODIUM FLUORIDE

Htet Ye Aung, Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

Results of aluminum leaching from red mud by aqueous solutions of sodium hydroxide and sodium fluoride was presented.

Keywords: aluminum, red mud, sodium hydroxide, sodium fluoride, leaching.

В настоящее время мировое производство алюминия составляет около 50 млн. тонн в год. Основным сырьем для производства алюминия являются бокситы, при переработке которых способами Байера и спекания выделяют глинозем, а при последующем электролизе – металлический алюминий. При переработке бокситов на 1 т получаемого из бокситов глинозема образуется 1,1–1,2 т красных шламов (КШ). КШ содержат недоизвлеченные количества алюминия, входящего в щелочные гидроалюмосиликаты, неизвлекаемые оксиды и гидроксиды железа, соединения редких металлов – титана, циркония, скандия, редкоземельных элементов (РЗЭ), соединения кремния, кальция, магния, остаточную свободную щелочь и ряд других компонентов.

В работах [1–3], КШ рассматривались как сырье для получения соединений алюминия, железа, титана, скандия, циркония, иттрия и др. Первоначально, основные исследования проводились в направлении развития новых способов переработки КШ для более глубокого извлечения глинозема и щелочи [1]. Для чего предлагалось проводить специальные операции с добавками на стадии выщелачивания боксита или же применять гидротермическую обработку самого КШ.

В настоящее время в центре внимания находятся вопросы, связанные с комплексной переработкой КШ, с извлечением наиболее ценных полезных компонентов, а наибольшие усилия уделяются извлечению скандия – металла, имеющего не только высокую стоимость в денежном выражении, но и чрезвычайно важного в плане технического применения [2, 3]. По объемам накопленных КШ и по содержанию в них некоторых ценных компонентов,

например, скандия (от 90 до 120 г/т), они могут рассматриваться как техногенные месторождения этого редкого и рассеянного элемента. Следует отметить, что в отсутствие комплексной переработки, КШ сбрасываются на шламовые пруды, занимая большие площади земельных угодий и создавая значительные проблемы по охране окружающей среды от загрязнений токсичными компонентами шламов. Комплексная переработка КШ с извлечением всех ценных компонентов и позволяющая одновременно решать проблемы охраны окружающей среды, является насущной и актуальной задачей. Два фактора определяют актуальность работ, направленных на комплексную переработку КШ. Первый из них связан с экономической эффективностью и полнотой извлечения наиболее ценных микрокомпонентов КШ, преимущественно соединений редких металлов, и перевод макрокомпонентов, таких как алюминий, железо, кремний, кальций, магний в ликвидные продукты. Второй – с сокращением сбросов КШ в окружающую среду, удалением из неё исторически накопленных запасов, и решением экологических проблем, связанных с размещением КШ в шламонакопителях.

Существенный вклад в экономику глиноземного производства может внести доизвлечение глинозема из КШ, в котором содержится до 16% алюминия. При извлечении Al_2O_3 в процессе щелочной обработки КШ происходит концентрирование РЗЭ, железа и других не растворимых в растворах NaOH компонентов КШ, что позволяет упростить их дальнейшую переработку. Например, обезалюминенный КШ с содержанием железа более 60% может быть использован для

получения окатышей, которые применяются в черной металлургии для производства чугуна.

Следует учитывать, что в КШ алюминий находится не только в виде оксида алюминия (недовыщелоченного в процессе Байера), бемита, диаспора, но и в составе полиалюмосиликатов различного состава, характеризующихся повышенной упорностью к воздействию химических реагентов в процессе гидрометаллургической переработки. Чтобы извлечь алюминий из таких минералов, необходимо разрушить их прочную силикатную полимерную матрицу. Одним из реагентов, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к соединениям кремния, является плавиковая кислота (HF), применение которой может привести к интенсификации извлечения алюминия из силикатных минералов в составе КШ. HF является агрессивным, легколетучим и токсичным веществом, а также достаточно дорогим реагентом. Использование непосредственно HF в щелочном процессе переработки КШ невозможно. Известны способы использования NaF [4] и CaF₂ [5] в процессах сернокислотной переработки КШ и окисленных никелевых руд повышения степени извлечения целевых компонентов. В изучаемых щелочных системах в качестве фторсодержащего реагента может быть использован фторид натрия (NaF). Применение NaF в процессе щелочного выщелачивания алюминия из КШ может оказаться эффективным способом повышения извлечения алюминия из таких техногенных отходов в разрабатываемой РХТУ им. Д.И. Менделеева комплексной схеме переработки.

На основании изложенного целью работы явилось разработка способа выщелачивания алюминия из отхода переработки бокситов – красных шламов с использованием водных растворов гидроксида натрия в присутствии фторида натрия.

В работе использовали красные шламы «Богословского алюминиевого завода» филиала ОАО «Сибирско–Уральской алюминиевой компании» («БАЗ» филиал ОАО «СУАЛ»). Традиционно КШ представляют собой смесь из недовыщелоченного оксида алюминия (бемит, диаспор), железистых минералов (гематит, гетит, лимонит), рутила, анатаза, пирита, кальцита, доломита, содалита и гиббсита. В соответствии с данными РФА, в составе использованных КШ, были идентифицированы следующие фазы: Fe₂O₃ (JCPDS № 73–2234), AlO(OH) (JCPDS № 81–0465), (Fe,Mg)Al₂SiO₂O₆(OH)₄ (JCPDS № 33–0655), (Fe,Al,Mg,Mn)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈ (JCPDS № 13–0029), (Mg_{1,5}Fe_{7,9}Al_{2,6})(Si_{6,2}Al_{1,8})(OH)₁₆ (JCPDS № 85–1356), CaAl₄O₇/CaO·2Al₂O₃ (JCPDS № 23–1037), Y₃Sc_{1,05}Fe_{3,95}O₁₂ (JCPDS № 71–0699), (Y_{2,74}Sc_{0,26})(Sc_{1,78}Ga_{0,22})(Ga_{2,79}Sc_{0,15})O₁₂ (JCPDS № 77–1064), Y_{2,97}Pr_{0,03}Sc_{0,8}Fe_{4,2}O₁₂, Gd₃Sc₂Al₃O₁₂ (JCPDS № 70–2028). Содержание Fe, Al и Si в КШ составляло 39,9%, 8,9% и 4,3% соответственно. Гранулометрический состав КШ был следующим: >180 мкм – 36,6%, 125–180 мкм – 29,2%, 90–125 мкм – 17,0%, 63–90 мкм – 15,4%, 45–63 мкм – 2,6%, <45 мкм – 0,2%.

Выщелачивание алюминия из образцов КШ растворами NaOH в присутствии NaF проводили в реакторе из нержавеющей стали, оборудованным механической мешалкой футерованной фторопластом. Реактор устанавливали в глицириновую баню, нагрев которой осуществляли электрической плиткой. Температуру контролировали и поддерживали с помощью контактного термометра и электрического реле–прерывателя нагрева. Реактор также был оборудован стеклянным обратным холодильником. В реактор помещали требуемое количество раствора NaOH и NaF, нагревали до температуры 100°C и при интенсивном перемешивании добавляли порциями навеску КШ. Температуру реакционной смеси поддерживали с точностью 1–5°C. В кинетических экспериментах осуществляли отбор реакционной пульпы из реактора через отвод без остановки мешалки. Суммарный объем всех проб отбираемой пульпы не превышал 10% от основной массы реакционной смеси. Концентрацию алюминия в щелочных растворах определяли титриметрическим методом с ацетатом цинка.

При выщелачивания алюминия из КШ водными растворами NaOH, было установлено, что с повышением концентрации NaOH и температуры, величина α(Al) повышается, а при увеличении массового соотношения Ж:Т в пользу твердой фазы – снижается [6]. С повышением концентрации NaOH с 0,5М до 4,0М, α(Al) повышается с 5% до 16%. При повышении концентрации NaOH до 7–10М, величина α(Al) возрастает незначительно. Таким образом, для выщелачивания алюминия из КШ наиболее оптимальным был выбран 4М водный раствор NaOH. При длительном выщелачивании (более 300 мин) в некоторых случаях наблюдали снижение содержания концентрации алюминия в щелочном растворе. Аналогичное поведение было установлено и для кремния, который совместно с алюминием выщелачивается и КШ растворами NaOH. Снижение концентрации алюминия и кремния связано с образованием малорастворимых гидроалюмосиликатов, выпадающих в виде вторичных осадков [7]. Наиболее сильно этот эффект проявляется в случае выщелачивания механоактивированных образцов КШ. Ярко выраженный максимум на кинетических кривых выщелачивания для таких образцов наблюдается на 30 минуте [6].

Добавка NaF в щелочной раствор при выщелачивании КШ, практически не оказывает влияния на α(Al). Незначительный рост α(Al) наблюдается при повышении концентрации NaF в растворе NaOH. При повышении концентрации NaF с 0,5М до 2,0М увеличение α(Al) при Ж:Т=5 составило 0,2%. В тоже время при повышении Ж:Т с 5 до 100, прирост α(Al) за счет увеличения концентрации NaF повышается с 0,2% до 4,2%, рис. 1. Повышение Ж:Т с 5 до 100 в условиях выщелачивания КШ раствором 4М NaOH – 1,0М NaF при t=100°C позволило повысить α(Al) за одну ступень с 3,1% до 24,2%, рис. 2. Проведение дополнительных ступеней выщелачивания не позволяет существенно повысить α(Al), поскольку уже на второй ступени ее величина снижается в 2 раза,

а на третьей ступени алюминий не выщелачивается из КШ. Суммарная степень извлечения алюминия за 2 ступени выщелачивания при Ж:Т=50 составила 24%, а при Ж:Т=100 – 36%.

Кинетические кривые выщелачивания имеют традиционный вид с выходом на «плато» в районе 180 мин, рис. 3.

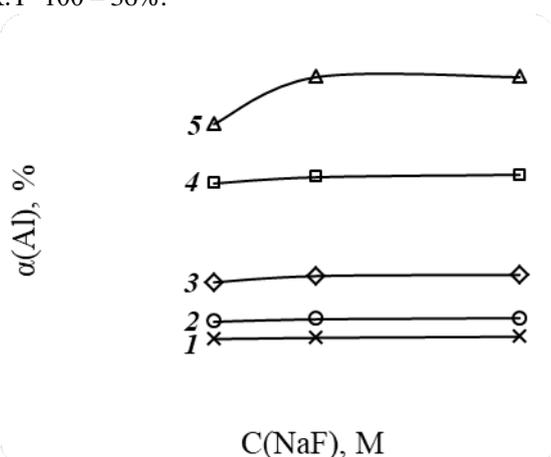


Рис. 1. Влияние концентрации NaF в 4,0М водном растворе NaOH на $\alpha(\text{Al})$ при выщелачивании КШ. Условия: $t=100^\circ\text{C}$; Ж:Т: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 100.

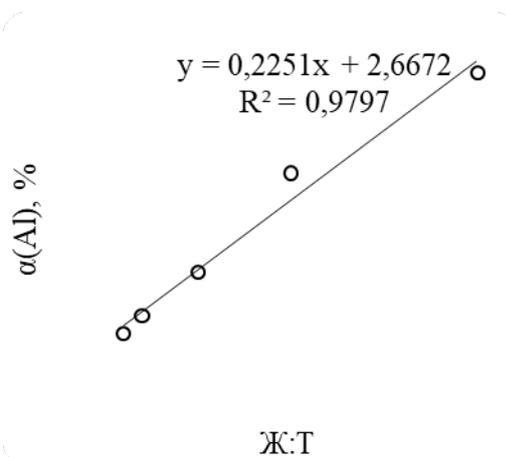


Рис. 2. Влияние Ж:Т на $\alpha(\text{Al})$ при выщелачивании КШ раствором 4М NaOH – 1,0М NaF, $t=100^\circ\text{C}$.

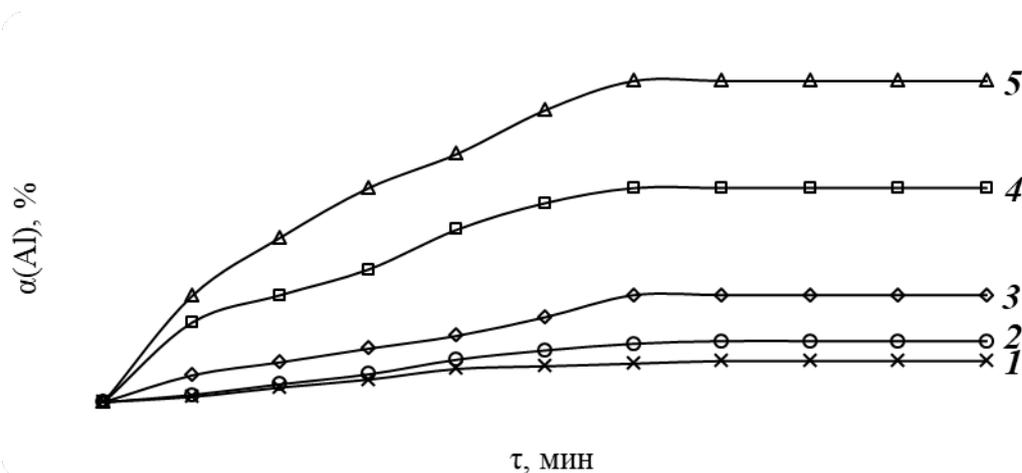


Рис. 3. Кинетические кривые выщелачивания Al из красного шлама водными растворами 4М NaOH – 1,0М NaF при $t=100^\circ\text{C}$. Ж:Т: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 100.

Полученные результаты по выщелачиванию алюминия из КШ водными растворами NaOH–NaF коррелируются с полученными ранее данными при использовании щелочных растворов не содержащих NaF в сопоставимых условиях. Таким образом, в присутствии NaF в условиях щелочного выщелачивания алюминия из КШ не происходит значительного повышения его извлечения из данного вида отхода в изученной области условий проведения процесса.

Список литературы

1. Грачев В.В., Шевченко Н.В., Северухина Т.Н. Определение различных форм серы в гидроалюмосиликатах натрия и красных шламов // Цветная металлургия. 1986. № 1. С. 30–32.

2. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов. – Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 386 с.

3. Анашкин В.С. Разработка технологических схем безотходной и комплексной переработки низкокачественных бокситов и красных шламов // Металлургия легких металлов, проблемы и перспективы: тезисы докладов II Международной научно-практической конф. (Москва 22–23 ноября 2006 г.). Москва, 2006. С. 41–45.

4. Патент РФ № 2581327, 20.04.2016.

5. Ключников А.М., Уманский А.Б. Использование добавок фторидов при выщелачивании окисленных никелевых руд Урала // Вестник ВСГУТУ. 2013. №3. С. 5–9.

6. Хтет Йе Аунг, Маунг Маунг Аунг, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Безавтоклавное щелочное выщелачивание алюминия из красных шламов // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 9. С. 45–47.

7. Туманов Ю.Н. Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, энергосбережение, качество / Ю.Н. Туманов. М.: Физматлит, 2013. 816 с.

УДК 546.62:546.64:546.666 + 666.3

Жуков А.В., Демина А.Ю., Исаченков М.В., Чижевская С.В.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ МЕХАНООБРАБОТКИ ПОРОШКОВ YAG:Er, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

Жуков Александр Васильевич, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; e-mail: lexzhukov@yandex.ru;

Демина Анна Юрьевна, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Исаченков Максим Владимирович, студент 6 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Чижевская Светлана Владимировна, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Обсуждаются результаты механообработки порошков YAG:Er, синтезированных в различных условиях глицин-нитратным методом. Показано, что на средний размер частиц порошков, подвергнутых механообработке, и на намот в них материала мелющей гарнитуры влияют, как условия синтеза (соотношение глицин:NO₃⁻, температура синтеза порошков YAG:Er), так и условия механообработки (соотношение массы шаров к массе материала, длительность механообработки).

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, нанопорошки, глицин-нитратный метод, оптически прозрачная керамика

OPTIMIZATION OF THE CONDITIONS OF YAG:Er POWDERS MECHANICAL TREATMENT SYNTHESIZED BY THE GLYCINE-NITRATE METHOD

Zhukov A.V., Demina A.Y., Isachenkov M.V., Chizhevskaya S.V.

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

The results of the mechanical treatment of YAG: Er powders synthesized under various conditions by the glycine-nitrate method are discussed. It is shown that the average size of the particles of powders subjected to mechanical treatment and ZrO₂ content in ceramics is affected by both the synthesis conditions (the ratio of glycine: NO₃⁻, the synthesis temperature of the YAG: Er powders) and the mechanical processing conditions (mass of balls to material mass ratio, duration of the mechanical treatment).

Keywords: yttrium-aluminum garnet, nanopowders, glycine-nitrate method, optically transparent ceramics

Иттрий-алюминиевый гранат (YAG) обладает совокупностью уникальных механических и физико-химических свойств, позволяющих использовать его как основу для получения различных функциональных материалов, в частности, керамика различного назначения. Для получения порошков прекурсоров YAG широко применяется длительный и энергозатратный твердофазный синтез [1]. В качестве альтернативных химических методов, позволяющих синтезировать нанопорошки YAG:Er, могут служить золь-гель технология, метод соосаждения и методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. Так, например, разновидность СВС – метод сжигания раствора (solution combustion synthesis) – основан на термическом разложении прекурсора, полученного совместным упариванием водного раствора азотнокислых солей компонентов YAG с органическим «топливом», например, с глицином [2], при этом протекает бурная окислительно-восстановительная реакция. Синтезируемый нанопорошок YAG хорошо спекается, что делает возможным получение из него керамики при более низкой температуре и с меньшим временем

изотермической выдержки, чем из порошка, синтезированного твердофазным методом [3].

По мнению авторов [2], эффективнее всего измельчается порошок YAG, полученный термообработкой прекурсора («пепла») при 1100°C. В то же время керамика с высокой относительной плотностью (98%) получена из прекурсора после термообработки при 1300°C. Наличие в получаемых при термообработке «пепла» порошках YAG прочных агломератов приводит к образованию при спекании крупных закрытых пор и снижению прозрачности керамики [4]. Отсутствие информации о возможности синтеза прозрачной керамики необходимого качества из порошков состава (Y_{0,5}Er_{0,5})₃Al₅O₁₂, полученных глицин-нитратным методом, обуславливает необходимость изучения влияния условий синтеза порошков YAG:Er и их подготовки к завершающей стадии – спеканию.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы являлась оптимизация механообработки порошков YAG:Er, синтезированных глицин-нитратным методом.

Для приготовления смешанного раствора использовали Al(NO₃)₃·9H₂O «осч», Er₂O₃ «хч» и

$Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ «хч», которые растворяли в азотной кислоте «осч». Соотношение между Y:Er:Al в растворе составляло 1,5 : 1,5 : 5. В качестве органического «топлива» использовали глицин NH_2CH_2COOH «ч», которой добавляли к раствору нитратов в соответствии с уравнением 1:

$$G/N = \frac{n_{Gly}}{n_{NO_3}} \quad (1),$$

где n_{Gly} и n_{NO_3} – количество моль глицина и нитрат-ионов соответственно.

Соотношение G/N в экспериментах варьировали в интервале 0,2÷0,8. После растворения глицина растворы упаривали (80°C) и помещали в муфельную печь (500°C, 15 мин), после чего полученный прекурсор подвергали термообработке при температурах 800÷1500°C (4 ч). Механообработку YAG:Er проводили в планетарной мельнице (Pulverisette-7, Fritsch; $n = 250$ об/мин) шарами из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ). Из порошков YAG:Er после измельчения в присутствии 0,8% ТЭОС, введения временной технологической связи были приготовлены пресс-порошки, из которых при 100 МПа формовали таблетки ($d = 11,5$ мм, $h = 2,5$ мм). Спекание таблеток проводили в вакуумной печи СШВЛ-2400 при 1790°C (5 ч). Спеченные таблетки подвергали отжигу при 1450°C в течение 1 ч в воздушной среде.

Порошки YAG:Er изучали методами лазерной гранулометрии (Analysette-22, Fritsch), рентгенофазового анализа, (D2 PHASER, Bruker), электронной микроскопии (VEGA 3, Tescan). Удельную поверхность порошков ($S_{уд}$) измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (Quadrasorb SI/Kr, Quantachrome). Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS PDF-2 и программного обеспечения

DIFFRAC.EVA. Содержание фаз и размеры кристаллитов оценивали с помощью ПО DIFFRAC.TOPAS 5.

Ранее нами [5] было исследовано влияние соотношения G/N и температуры синтеза порошков YAG:Er на их характеристики и установлено, что в интервале соотношений G/N = 0,2-0,6 образуются монофазные порошки, а при более высоких значениях G/N наблюдалось снижение содержания фазы YAG:Er вследствие присутствия алюминатов иттрия другого состава. Оптимальным было признано соотношение G/N 0,3-0,4, поскольку синтезированные порошки обладали максимальной удельной поверхностью. Увеличение температуры термообработки прекурсора с 1100°C до 1500°C приводило к снижению удельной поверхности порошков YAG:Er в 7 раз (с 15,7 до 2,2 м²/г) вследствие роста размера частиц.

По данным СЭМ, агрегаты в образцах YAG:Er, синтезированных при меньшей температуре термообработки прекурсора, были менее прочными (меньшее количество спаек между частицами). Порошки после термообработки при 1100°C представляли собой рыхлые агломераты из частиц со средним размером 50-60 нм. Для оптимизации режимов механообработки порошков влияние количества мелющих тел на средний размер частиц (агрегатов) изучали на примере образцов YAG:Er, синтезированных при температуре 1300°C (G/N = 0,4). В качестве диспергирующей среды использовали 95%-й этанол, соотношение которого к массе YAG:Er ($m_{ж}:m_{т}$) составляло 4,5:1. Соотношение массы шаров к массе материала ($m_{ш}:m_{м}$) варьировали от 2:1 до 7:1. В таблице 1 представлено влияние длительности механообработки и соотношения $m_{ш}:m_{м}$ на средний размер частиц.

Таблица 1. Влияние длительности механообработки и соотношения $m_{ш}:m_{м}$ на средний размер частиц порошков YAG:Er

Отношение $m_{ш}:m_{м}$	Длительность механообработки, мин							Содержание* с-ZrO ₂ , % масс.
	1	5	15	30	60	120	240	
2:1	25,6	18,6	10,3	4,2	2,0	1,0	0,8	0,6
4,5:1	16,0	7,2	2,4	1,6	0,9	0,7	0,6	2,2
7:1	14,7	2,7	1,1	0,8	0,7	0,6	0,6	3,5

Примечание: * – содержание с-ZrO₂ в керамике из порошков после механообработки в течение 4 ч

С увеличением количества мелющих тел и длительности механообработки средний размер частиц, как и следовало ожидать, снижается. Однако при этом в порошках появляется намол – фаза t-ZrO₂, а в керамике – с-ZrO₂. Минимальный намол наблюдался при $m_{ш}:m_{м} = 2:1$, но измельчение в этих условиях неэффективно, поэтому для получения пресс-порошков механообработку проводили при $m_{ш}:m_{м} = 4,5:1$.

Анализ результатов механообработки порошков YAG:Er, синтезированных при разных соотношения G/N, показал, что уже через 15 мин средний размер частиц в них снижается с ~30 мкм до 1,7-2,5 мкм. На рис. 1 представлено влияние длительности механообработки на средний размер частиц в образцах YAG:Er (1300°C), синтезированных при разных соотношениях G/N, и на содержание фазы с-

ZrO₂ в керамике из порошков после механообработки их в течение 4 ч.

При длительной механообработке порошков в выбранных условиях в них, по-видимому, происходит полное разрушение непрочных агрегатов: средний размер частиц составляет ~ 0,6 мкм независимо от значения соотношения G/N. С уменьшением длительности механообработки наблюдается тенденция к снижению среднего размера частиц с ростом соотношения G/N. Более высокое содержание фазы с-ZrO₂ в образцах керамики из порошков, синтезированных при более высоких соотношениях G/N, чем 0,4, по сравнению с образцами из порошков, синтезированных с меньшими, соотношениями G/N, обусловлено, вероятно, большей прочностью исходных агрегатов, присутствующих в порошках YAG:Er этих образцов.

Сопоставление результатов измельчения порошков, синтезированных при $G/N = 0,4$ при 900-1500°C, показало, что через 30 минут механообработки средний размер частиц в них уменьшается до 1-1,5 мкм, через 1 ч – до 1-1,2 мкм, через 4 ч – до 0,6-0,9 мкм.

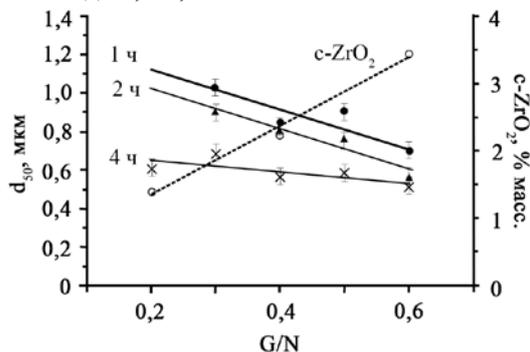


Рис. 1. Влияние длительности механообработки на средний размер частиц в образцах YAG:Er (1300°C), синтезированных при разных соотношениях G/N и на содержание с-ZrO₂ в керамике из порошков, измельченных 4 ч

Необходимо отметить, что содержание кубического диоксида циркония в образцах

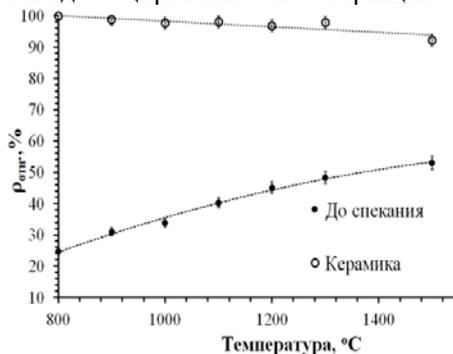


Рис. 2. Влияние температуры термообработки порошков на относительную плотность таблеток и керамики (слева) и радиальную усадку (справа) керамики

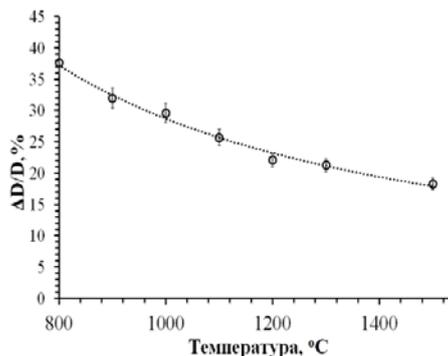
Увеличение относительной плотности прессовок, уменьшение усадки керамики с увеличением температуры термообработки порошков и снижение при этом относительной плотности керамики связано, очевидно, с образованием закрытой пористости, которую в выбранном режиме спекания удалить полностью не удастся, что отрицательно сказывается на прозрачности образцов. Наиболее прозрачные образцы получены из порошков, синтезированных при 800-1000°C. Соотношение G/N влияет на содержание соединений углерода в порошках прекурсоров YAG:Er, которое, в свою очередь, сказывается на их термозволюции и таких характеристиках, как жесткость агрегатов, удельная поверхность, размер кристаллитов и др. Увеличение соотношения G/N, длительности механообработки порошков, соотношения $m_{ш}:m_M$ с 2 до 7, способствуют уменьшению среднего размера частиц (агрегатов), но при этом повышается намол. Оптимальная длительность механообработки в изученных условиях порошков YAG:Er, синтезированных при $G/N = 0,3-0,4$ и температурах термообработки прекурсоров 900-1100°C, для

керамики из пресс-порошков после механообработки в течение 4 ч линейно возрастает с <0,1 до 3,5% с повышением температуры термообработки с 1100°C до 1500°C. В керамике из порошка после термообработки при 1300°C содержания с-ZrO₂ повышалось лишь после 2 ч механообработки (таблица 2)

Таблица 2. Влияние длительности механообработки порошка YAG:Er на содержание с-ZrO₂ в керамике

Содержание с-ZrO ₂ , %	Длительность механообработки, мин			
	30	60	120	240
–	–	0,2	0,4	2,3

Таким образом, оптимальная длительность механообработки порошков YAG:Er, синтезированных при $G/N = 0,3-0,4$ и температуре ниже 1300°C (с учетом среднего размера частиц и намол материала мелющей гарнитуры), не должна превышать 60 мин ($m_{ш}:m_M = 4,5:1$). На рис. 2 представлена зависимость плотности керамики и усадки от температуры термообработки порошка.



получения оптически прозрачной керамики не должна превышать 60 мин.

Список литературы

- Liu J., Liu Q., Li J., Ivanov M. et al. Influence of doping concentration on microstructure evolution and sintering kinetics of Er: YAG transparent ceramics // Optical Materials. 2014. V. 37. P. 706-713.
- Ramanathan S., Kakade M.B., Roy S.K., Kutty K.K. Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders // Ceramics International. 2003. V. 29. P. 477-484.
- Chung B.J., Park J.Y., Sim S.M. Synthesis of yttrium aluminium garnet powder by a citrate gel method // J. of Ceramic Processing & Research. 2003. V. 4. P. 145-150.
- Costa A.L., Esposito L., Medri V. et al. Synthesis of Nd-YAG material by citrate-nitrate sol-gel combustion route // Advanced Engineering Materials. 2007. V. 9. P. 307-312.
- Жуков А.В., Стюф Э.А., Чижевская С.В. Синтез глицин-нитратным методом порошков на основе иттрий-алюминиевого граната / Сб.: Исследования в области естествознания, техники и технологии как фактор научно-технического прогресса. Белгород: ООО АПНИ, 2018. С. 46-49.

УДК 535.343

Йе Ко Ко Хтун, Жуков А.В., Йе Хтет Аунг, Чижевская С.В.

СИТЕЗ ПОРОШКОВ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ РАСТВОРА

Йе Ко Ко Хтун, аспирант 3 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Йе Хтет Аунг, магистрант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Жуков Александр Васильевич, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; e-mail: lexzhukov@yandex.ru

Чижевская Светлана Владимировна, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Обсуждаются результаты синтеза люминофора на основе иттрий-алюминиевого граната, допированного церием, методом сжигания раствора с различным органическим «топливом» и последующей термообработкой прекурсора при 1000°C и люминесцентные характеристики образцов. Установлено, что люминофор, синтезированный с участием мочевины, обладал более высокой интенсивностью люминесценции, чем люминофоры, синтезированные с участием глицина и смеси глицина с мочевиной.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, люминофоры, метод сжигания раствора, люминесценция

SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF PHOSPHOR POWDERS ERBIUM-YTTERIUM-ALUMINUM GRANATE

Ye Ko Ko Htun, Zhukov A.V., Ye Htet Aung, Chizhevskaya S.V.

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

The results of the solution combustion synthesis of a phosphor based on cerium doped yttrium-aluminum garnet by with various organic "fuels" and subsequent heat treatment of the precursor at 1000°C on the luminescent characteristics of the samples are discussed. It is shown that the phosphor synthesized with using of urea shows a higher luminescence intensity than the phosphors synthesized with using of glycine and a mixture of glycine and urea.

Keywords: yttrium aluminum garnet, phosphors, combustion method, luminescence

Благодаря длительному сроку службы, компактности и высокой энергоэффективности, твердотельные белые светодиоды (LED) являются перспективными источниками света. Кроме того, они экологически безопасны, поскольку не содержат ртути. Белый свет может быть получен комбинацией синего цвета от светодиода и желтого цвета от люминофора.

В качестве желтого люминофора чаще всего используются порошки иттрий-алюминиевого граната, содержащего ионы церия $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) [1].

YAG:Ce люминофор может быть синтезирован различными методами, обеспечивающими высокую эффективность излучения, для этого порошки должны быть неагломерированными, иметь узкое распределение частиц по размерам, высокую кристалличность. Широко применяемый твердофазный метод синтеза требует высокой температуры синтеза (более 1500°C) для снижения которой используют плавни. Альтернативными ему являются растворные методы химического синтеза такие, как соосаждение, золь-гель метод, гидротермальный метод, метод сжигания раствора [2]. Анализ литературных данных свидетельствует о

том, что люминесцентные свойства определяются не только методом синтеза, но и содержанием церия в порошках, которое в известных методах значительно отличается.

Целью настоящей работы являлось установление на основе сопоставления люминесцентных характеристик продуктов, синтезированных методом сжигания раствора с различными органическими реагентами, оптимального содержания церия в люминофоре YAG:Ce³⁺.

Исходные соединения – Al(NO₃)₃·9H₂O «осч», Ce(NO₃)₃·6H₂O «хч», Y₂(CO₃)₃·3H₂O «хч» растворяли в HNO₃ «осч». Компоненты смешивали в заданном количестве для получения Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂ (x варьировали в интервале от 0,17 до 5 мол. %), к смешанному раствору добавляли необходимое количество органических реагентов – мочевины, глицина или их смеси. Одну из определяющих результаты синтеза характеристик – соотношение органического топлива и нитрат ионов – выбрали на основании литературных данных: глицин: NO₃⁻ = 0,4, мочевина: NO₃⁻ = 0,31, 0,21 и 0,52 при совместном присутствии глицина и мочевины в растворе (мочевина: NO₃⁻ и глицин: NO₃⁻ соответственно).

Для синтеза порошков люминофора раствор нитратов металлов и органического реагента заданного состава упаривали в кварцевом стакане до состояния геля, который помещали в нагретую до 500°C печь на 5 мин и охлаждали. Полученный прекурсор люминофора подвергали термообработке при 1000°C в среде CO в течение 5 часов.

Спектры люминесценции образцов регистрировали методом синхронного детектирования на волоконно-оптическом спектрометре QE6500 (Ocean Optics) в сопоставимых условиях с площади 11,34 мм². В качестве источника возбуждения использовали светодиод LLS-365. Спектрально-люминесцентный анализ проводили при комнатной температуре. Стандартное отклонение между тремя параллельными измерениями интенсивности одного образца не превышало 3,5%, между измерением интенсивности трех параллельных образцов – от 6 до 10%. Образцы исследовали также методом СЭМ (Vega – 3, TESCAN).

На рис. 1 представлены спектры люминесценции порошков, содержащих 0,5 мол. % церия.

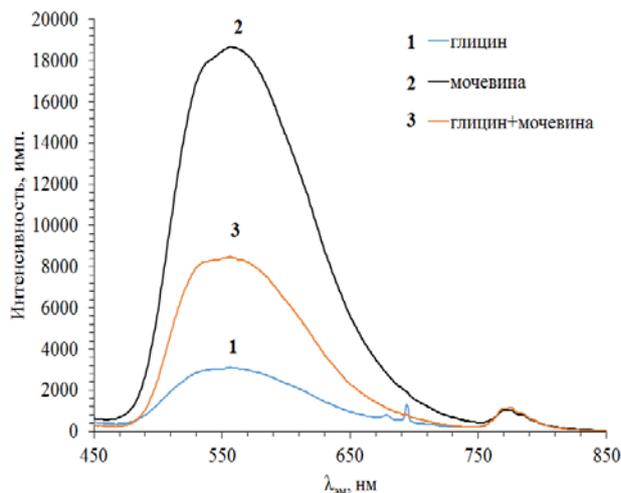


Рис. 1. Спектры люминесценции порошков, синтезированных с применением различных органических веществ

Полученные данные свидетельствуют о том, что порошки, содержащие 0,5 мол. % церия,

синтезированные в сопоставимых условиях, отличаются по люминесцентным свойствам: применение мочевины в качестве «топлива» позволяет синтезировать люминофор, интенсивность люминесценции которого ($\lambda = 556$ нм) в 6 раз выше, чем люминофора, синтезированного с применением глицина, и 2 раза выше, чем люминофора, синтезированного с применением глицина и мочевины.

Поскольку информация об оптимальном значении содержания церия в люминофорах, синтезированных методом сжигания раствора, противоречива, представляло интерес исследовать влияние его содержания на интенсивность люминесценции образцов, синтезированных с участием различных органических реагентов. Зависимости интенсивности полосы люминесценции (~556 нм) от содержания церия представлены на рис. 2.

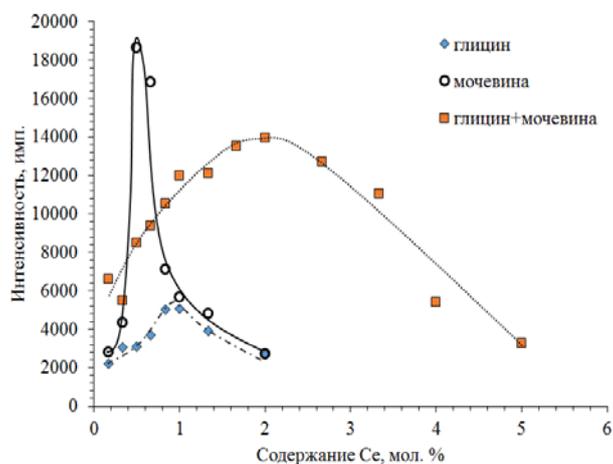


Рис. 2. Влияние содержания церия на интенсивность люминесценции образцов, синтезированных с участием различных органических реагентов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае применения в качестве «топлива» мочевины, оптимальным содержанием церия (экстремум на соответствующей кривой) является 0,5 мол. %, в случае глицина – 1 мол. %, а для смеси глицина и мочевины – 2 мол. %.

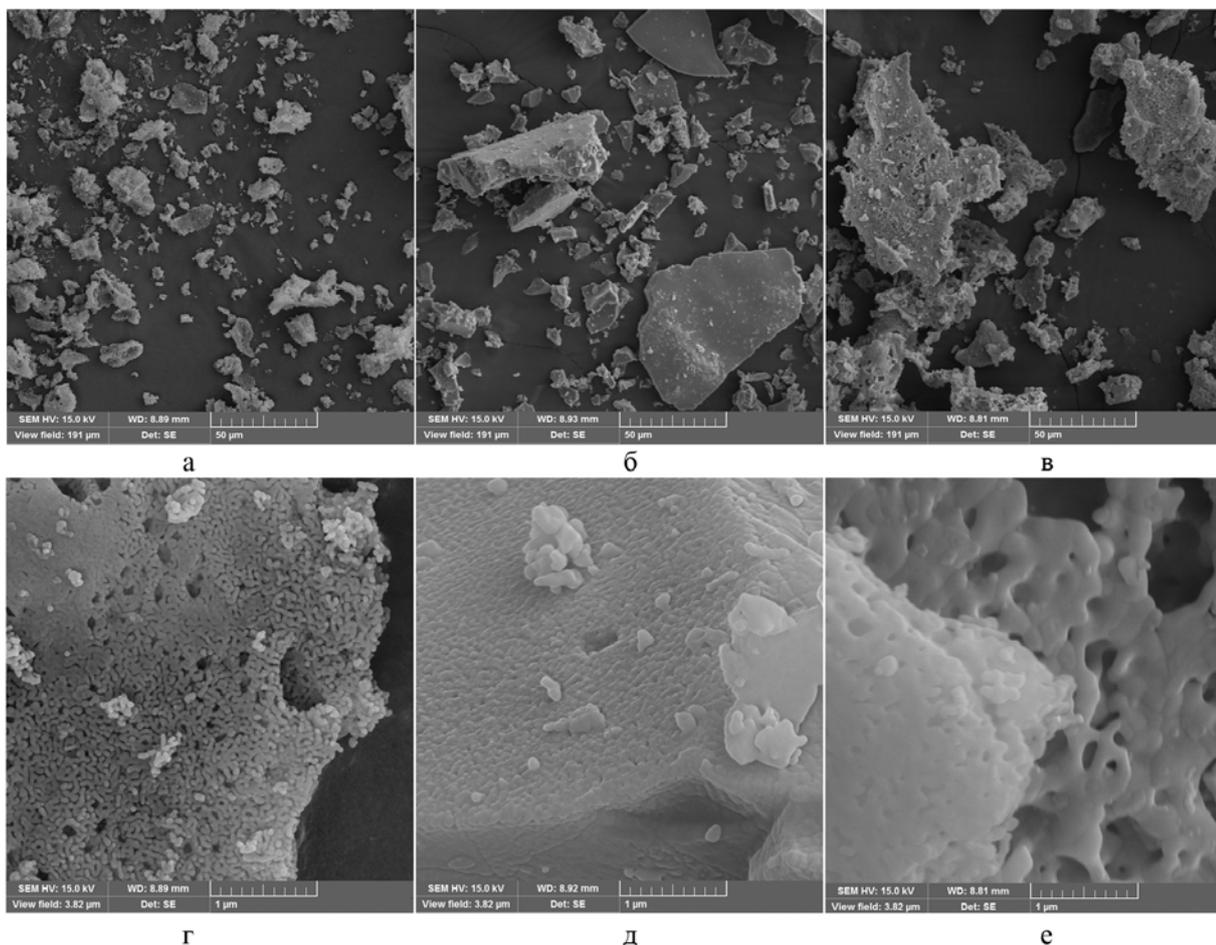


Рис. 3. Морфология порошков люминофоров, синтезированных с участием глицина (а,г), мочевины (б,д) и их смеси (в,е)

По данным СЭМ (рис. 3) порошки синтезированных люминофоров состоят из агрегатов наноразмерных частиц, причем если в образце, синтезированном с участием глицина, размер агрегатов составляет 10-25 мкм, а сами агрегаты являются рыхлыми, то в образце, синтезированном с участием мочевины или ее смеси с глицином, размер агрегатов увеличивается до 20-50 мкм и они становятся более жесткими. Наиболее плотные агрегаты с гладкой поверхностью присутствовали в образце синтезированном с участием мочевины. Очевидно, образование подобных агрегатов способствует увеличению интенсивности люминесценции.

Таким образом, можно заключить, что более высокая интенсивность люминесценции порошка YAG:Ce, синтезированного методом сжигания раствора с мочевиной, чем порошков, полученных этим методом с глицином или смесью глицина с мочевиной, обусловлена различиями в морфологии продуктов, полученных в сопоставимых условиях.

Установлено оптимальное содержание церия в порошках, при котором наблюдается экстремум в спектрах люминесценции: 0,5 мол. % при использовании в качестве органического реагента мочевины, 1 мол. % – глицина и 2 мол. % – в случае смеси глицина с мочевиной.

Список литературы

1. Давыдова О.В., Павленок А.В., Добродей А.О., Подденежный Е.Н. Получение и спектрально-люминесцентные характеристики композиционных материалов на основе YAG:Ce для светодиодных преобразователей // Вестник ГГТУ имени П.О.Сухого. 2016. №. 3. С. 24-31.
2. Yuexiao Pan, Mingmei Wu, Qiang Su. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor // Materials Science and Engineering B. 2004. V. 106. P. 251-256.

УДК 66.096.3

Мосеева В.С., Букин А.Н., Смирнов Т.А.

ВЕРХНИЙ УЗЕЛ ОБРАЩЕНИЯ ПОТОКОВ ДЛЯ УСТАНОВКИ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НА БАЗЕ СЕСЕ ТЕХНОЛОГИИ

Мосеева Валерия Сергеевна, аспирант 2 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: blacklee@mail.ru;

Смирнов Тимофей Алексеевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии

Букин Алексей Николаевич, к.т.н., с.н.с. кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В рамках данной работы рассмотрены основные типы дожигателей стехиометрических смесей водорода и кислорода применительно к их использованию в качестве верхнего узла обращения потоков в СЕСЕ-процессе. Проведено экспериментальное исследование низкотемпературного каталитического конвертора с гидрофобизированным катализатором на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: гидрофобизированный катализатор; каталитическое окисление водорода; химический изотопный обмен; СЕСЕ-процесс

UPPER FLOW REVERSAL UNIT FOR INSTALLATION OF THE HYDROGEN ISOTOPES SEPARATION ON THE CECE TECHNOLOGY BASIS

Moseeva V.S., Bukin A.N., Smirnov T.A.

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

In this work, the main types of hydrogen and oxygen stoichiometric mixtures after-burners are considered with reference to their use as the upper flow reversal unit in the CECE-process. An experimental study of a low-temperature catalytic converter with a hydrophobized $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -based catalyst was carried out.

Key words: hydrophobized catalyst, catalytic oxidation of hydrogen, chemical isotope exchange, ECE-process.

Современное состояние ядерной промышленности и энергетики привело к появлению экологически значимой задачи - очистки от трития водных и газовых потоков, образующихся как в основных технологических процессах, так и при переработке облученного ядерного топлива. Для решения этой важной проблемы необходимо подобрать наиболее эффективную технологию. Таким требованиям отвечает процесс химического изотопного обмена (ХИО) в системе вода-водород из-за высокого коэффициента разделения для пары протий-тритий. Успехи в разработке и синтезе высокоэффективных гидрофобных катализаторов изотопного обмена водорода с водой в конце прошлого века позволили реализовать на практике так называемый СЕСЕ (catalytic exchange combined electrolysis) процесс. Классическая схема разделительной установки на базе СЕСЕ процесса предусматривает в качестве нижнего узла обращения потоков (НУОП) электролизер, а в качестве верхнего узла обращения потоков (ВУОП) – устройство, окисляющее поток водорода, выходящий из колонны, до воды. Таким устройством могли бы служить: пламенная горелка, классический каталитический дожигатель,

топливный элемент или низкотемпературный каталитический конвертор.

Так как промышленные противоточные разделительные установки работают в непрерывном режиме (8000 час/год), то для СЕСЕ процесса к ВУОП предъявляются особые требования в плане надежности и пожаро-взрывобезопасности. В соответствии с этими требованиями пламенная горелка не является надежным и безопасным решением. Классический каталитический дожигатель не приемлем из-за проблем, связанных с неэффективным теплоотводом. Топливный элемент, казалось бы, является идеальным ВУОП, позволяющим осуществлять значительную рекуперацию электроэнергии, потребляемой электролизером в качестве НУОП. Однако выпускаемые в настоящее время коммерческие топливные элементы не предназначены для длительной непрерывной эксплуатации и имеют ряд технологических моментов, не позволяющих их использование в качестве ВУОП. По мнению авторов наиболее перспективным устройством в качестве ВУОП является низкотемпературный каталитический конвертор на основе гидрофобного катализатора окисления водорода. Использование гидрофобного катализатора окисления позволяет

отводить тепло в этом устройстве за счет прямого контакта реакционной зоны с циркулирующим потоком охлаждающей воды. Настоящая работа посвящена изучению некоторых закономерностей

работы низкотемпературного каталитического конвертора.

Эксперименты проводились на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Методика проведения экспериментов подробно описана в [1].

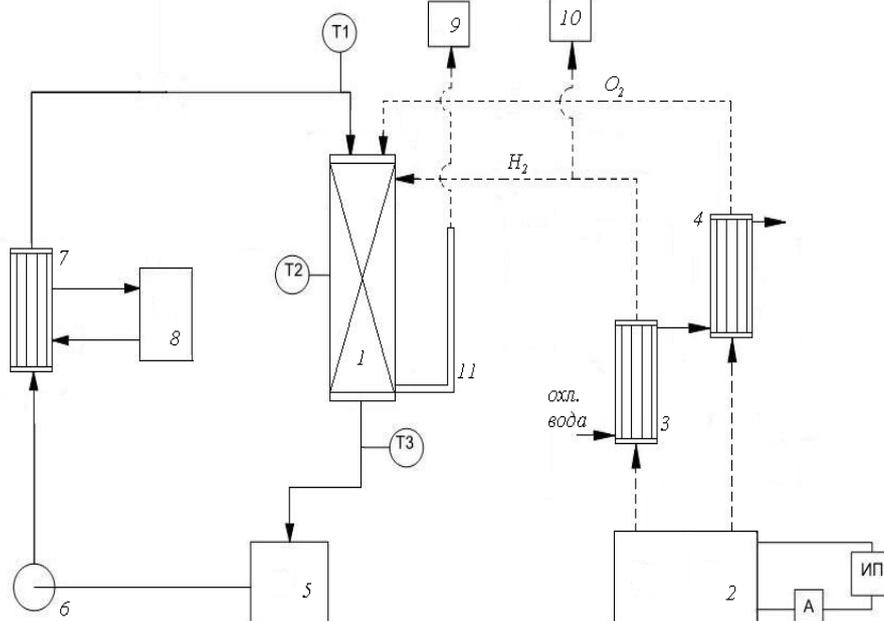


Рис. 1 Схема экспериментальной установки для испытания каталитического конвертора водорода

1 - конвертор; 2 - электролизёр; 3, 4, 7 - теплообменники; 5 - накопительная ёмкость; 6 - перистальтический насос; 8 - криостат; 9 - газоанализатор; 10 - пламенная горелка; 11 - патрубок для сброса избыточных газов; А - амперметр; ИП - источник питания; T_1 , T_2 , T_3 - термометры.

В работах [2-4] исследования проводились на платиновом гидрофобном катализаторе РХТУ – 3СМ [5], носителем которого является сополимер стирола с дивинилбензолом (СДВБ). Более длительные испытания конвертора показали, что катализатор РХТУ – 3СМ подвергается термической деградации и теряет каталитическую активность в 3-4 раза по сравнению с исходной [1] и не пригоден для окисления стехиометрического потока водорода кислородом. Собственно, этот катализатор разрабатывался для реакции изотопного обмена в системе вода – водород [5]. По-видимому, несмотря на низкую интегральную температуру окисления (60-80°C), локальные перегревы в порах катализатора приводят к деструкции полимерного носителя, потере его гидрофобных свойств и дезактивации платины.

В настоящей работе исследования проводили с платиновым катализатором на гидрофобизированном неорганическом носителе γ - Al_2O_3 , приготовленном по методике, близкой к описанной в [6]. Термостойкость такого катализатора составляет 500°C. Катализатор загружался в объём конвертора в смеси с гидрофильной спирально-призматической насадкой из нержавеющей стали размером 3x3x0,2 мм в соотношении 1:4 соответственно. Целью экспериментов было определение влияния плотности орошения и влияния величины потока газа на температурный профиль по длине конвертора. Результаты экспериментов представлены на рисунках 2 и 3.

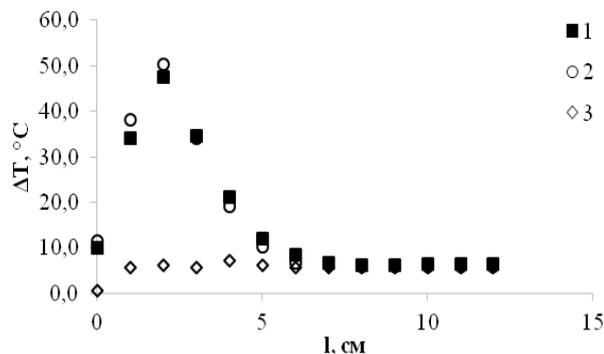


Рис. 2 Зависимость градиента температуры по длине конвертора l от потока орошения L (1. 9 л/час, 2. 13,2 л/час,

3. 16,2 л/час), поток водорода, $G(H_2) = 19$ н.л/час.

Из рисунка 2 следует, что при указанных потоках орошения L и при потоке водорода $G(H_2) = 19$ нл/час длина реакционной зоны, в которой происходит окисление с выделением основной доли теплового эффекта составляет величину 2 см. Однако при потоках орошения L 9 и 13,2 л/час наблюдается значительный перегрев реакционной зоны на 50 градусов. Дальнейшее падение температуры связано с потерей тепла через стенку конвертора в окружающую среду. В случае потока орошения $L = 16,2$ л/час величина перегрева составляет величину менее 6-7 градусов, при этом потери в окружающую среду существенно падают и практически не сказываются на температуре по длине конвертора l .

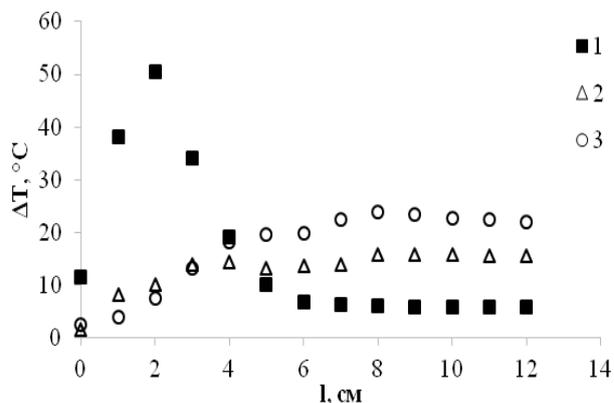


Рис. 3. Зависимость градиента температуры по длине конвертора l от потока водорода, $G(\text{H}_2)$, при потоке орошения $L = 13,2$ нл/час. (1. 19 нл/час, 2. 44 л/час, 3. 69 нл/час).

Из рисунка 3 следует, что длина реакционной зоны при заданном потоке орошения $L = 13,2$ нл/час зависит от потока водорода, и при значении $G(\text{H}_2) = 69$ нл/час составляет величину 8 см. А максимальный перегрев реакционной зоны (50 градусов) наблюдается при минимальном потоке водорода $G(\text{H}_2) = 19$ нл/час и следовательно при минимальном общем значении теплового эффекта.

Таким образом, для увеличения ресурса работы катализатора в низкотемпературном каталитическом конверторе необходимо равномерное распределение тепловой нагрузки на весь объем конвертора, т.е. минимальный градиент температуры. Это может быть достигнуто за счет следующих действий:

1. При пусковом периоде необходимо учитывать, что существует значение потока водорода, ниже которого происходит локальный перегрев катализатора.

2. Подачу водорода в конвертор необходимо начинать при максимально возможном потоке орошения охлаждающей воды.

Список литературы

1. Иванова Н.А., Ничипорук И.А., Пак Ю.С. Низкотемпературное каталитическое окисление водорода в стехиометрической смеси с кислородом в конверторе на основе гидрофобного катализатора // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т.25. № 6. С. 128-130.

2. Перевезенцев А.Н., Белл Э.К., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С. Реактор взаимодействия газообразных водорода и кислорода. Патент RU №2384521.

3. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Perevezentsev A.N., Разработка верхнего узла обращения потоков разделительных установок, работающих по СЕСЕ технологии // 10-я международная научная конференция «Физико- химические процессы при селекции атомов и молекул» (Звенигород, 2005 г.) С.190-193.

4. Контуганова Т.С., Марунич С.А., Пак Ю.С. Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобного катализатора. Сб. докладов V Российской школы-конференции по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2012 г.). С.30-32.

5. Сахаровский Ю.А., Никитин Д.М., Магомедбеков Э.П., и др. Способ приготовления платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой. Патент RU № 2307708. Опубликовано: 2007.10.10.

6. Букин А.Н., Иванова Н.А., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Способ приготовления термостойкого гидрофобного платинового катализатора для реакции окисления водорода Патент RU № 2641113. Опубликовано 12.12.2017.

УДК 621.039.322

Чеботов А.Ю., Герман М.Н., Растунова И.Л.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАССООБМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД В КОНТАКТНОМ УСТРОЙСТВЕ МЕМБРАННОГО ТИПА

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: a.u.chobotov@gmail.com;

Герман Марина Николаевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий на их основе (ИФХ);

Растунова Ирина Леонидовна, к.т.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики Института материалов современной энергетики и нанотехнологий на их основе (ИФХ)

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе представлены результаты экспериментальных массообменных характеристик для мембранного контактного устройства. Представлена новая конструкция контактного устройства с трубчатой мембраной. Оценено влияние температуры на эффективность процесса массопередачи в контактном устройстве мембранного типа.

Ключевые слова: контактное устройство мембранного типа (КУМТ), коэффициент массопередачи, детритизация, химический изотопный обмен (ХИО), система вода-водород.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE MASS-EXCHANGE CHARACTERISTICS OF ISOTOPE EXCHANGE IN THE WATER-HYDROGEN SYSTEM IN THE MEMBRANE TYPE CONTACT DEVICE

Chebotov A. Yu., German M. N., Rastunova I. L.

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

The work presents the results of experimental mass-exchange characteristics for a membrane contact device. A new design of a contact device with a tubular membrane located in the form of a spiral is presented. The effect of temperature on the efficiency of the mass-exchange process in a membrane-type contact device is estimated.

Key words: contact device membrane type, mass transfer coefficient, detritization, chemical isotope exchange, the water-hydrogen system.

Отчистка от трития образующихся на предприятиях ядерной отрасли водных радиоактивных отходов (РАО) до уровня, позволяющего сбрасывать очищенный поток в окружающую среду, является важной международной экологической задачей. Учитывая то, что тритий находится в молекуле воды, реализация процесса детритизации водных тритийсодержащих отходов возможно только с использованием физико-химических методов разделения изотопов водорода. Наиболее перспективными для детритизации являются системы с использованием воды в качестве рабочего вещества. Одной из них является химический изотопный обмен (ХИО) между водородом и водой на гетерогенных катализаторах, характеризующийся высокими значениями коэффициента разделения. К недостаткам традиционных насадочных контактных устройств можно отнести относительно невысокую пропускную способность противоточных разделительных колонн, обусловленную гидрофобными свойствами катализатора активации молекулярного водорода [1].

В РХТУ им. Д. И. Менделеева для осуществления процесса было предложено контактное устройство мембранного типа (КУМТ) [2], в котором поток жидкой воды отделен от находящегося в парогазовом пространстве катализатора с помощью мембраны, проницаемой для молекул воды. При этом стадия изотопного обмена водорода с парами воды (КИО) происходит на катализаторе, а фазовый изотопный обмен воды (ФИО) – на поверхности мембраны, служащей границей раздела фаз. При этом поверхность мембраны, во многом определяющая эффективность стадии ФИО и всего процесса в целом ограничена геометрическими размерами КУМТ. Для увеличения площади поверхности мембраны, приходящейся на единицу объема КУМТ было предложено использовать мембраны в виде полых волокон, внутрь которых подается жидкая вода, а снаружи располагается катализатор [3,4].

Настоящая работа посвящена изучению характеристик КУМТ-Х с трубчатой мембраной длиной 2 м, расположенной в виде спирали, помещённой в корпус длиной 20 см и внутренним диаметром 1 см (рис 1). В работе использовалась

перфторированная сульфокатионитная мембрана ТФ-4СК с диаметром 1,75 мм при толщине стенки 0,17 мм (аналог Nafion [5]) и гидрофобный платинированный катализатор РХТУ-3СМ [6].

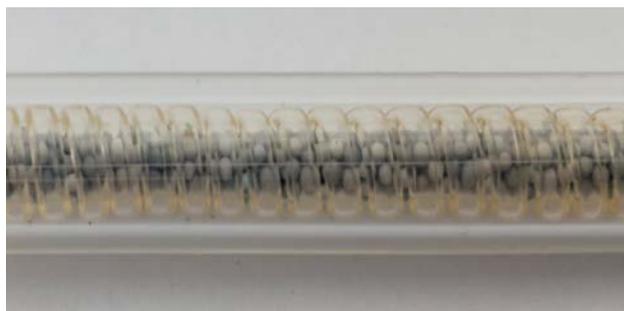


Рис. 1. Внешний вид и фрагмент элемента КУМТ-Х

Исследование массообменных характеристик проводилось на установке с независимыми потоками. В парогазовое пространство контактного устройства подается поток электролитического водорода с тритиевой меткой ($\sim 10^{-6}$ Ки/кг), а также с содержанием дейтерия (концентрация ≈ 2 ат.%), предварительно насыщенный парами воды, выходящей из жидкостного пространства контактного устройства, при температуре эксперимента. Внутри мембранных трубок в режиме противотока к пароводородной смеси подается поток воды природного изотопного состава. Входящие потоки, а также само мембранное

контактное устройство термостатируются при температуре эксперимента. Анализ изотопного состава проб жидкой воды и водорода, на входе и выходе КУМТ-Х проводился по тритию методом жидкостной сцинтилляции на приборе Tri Carb 2810 TR, с использованием сцинтилляционного раствора Ultima GoldTM и по дейтерию денсиметрическим методом на приборе DMA 5000 M.

По результатам эксперимента рассчитывали следующие такие массообменные характеристики КУМТ, как: число теоретических ступеней разделения (ЧТСР), число единиц переноса (ЧЕП) и коэффициент массопередачи [1, 3]. Коэффициент массопередачи (K_{oy}) рассчитывали по формуле [3]:

$$K_{oy} = \frac{G_{п-г} \cdot N_y}{S_M}, \quad (1)$$

где $G_{п-г}$ – поток пароводородной смеси при условиях эксперимента (m^3/c); N_y – ЧЕП; S_M – площадь поверхности мембраны (м).

В таблицах 1 и 2 представлены результаты исследования эффективности массообмена в КУМТ-Х, полученные при атмосферном давлении в диапазоне температур 293-363 К и потоках водорода 50–90 л/ч (н.у.). Значение мольного отношения потоков водорода и жидкой воды составляло $\lambda=1$.

Таблица 1. Зависимость массообменных характеристик ХИО в КУМТ-Х для изотопной системы протий-дейтерий

Пара-метр	К _{oy} , м/с					ЧТСР					ЧЕП				
	T= 323 К	T= 333 К	T= 343 К	T= 353 К	T= 363 К	T= 323 К	T= 333 К	T= 343 К	T= 353 К	T= 363 К	T= 323 К	T= 333 К	T= 343 К	T= 353 К	T= 363 К
20	1,68	1,88	1,98	2,23	2,41	1,39	1,29	1,29	1,52	1,49	2,28	1,97	2,13	2,51	2,46
40	2,28	2,92	3,62	3,19	3,88	0,89	0,92	1,27	1,14	1,21	1,46	1,52	2,03	1,87	1,99
60	3,13	3,94	4,52	4,93	5,77	0,80	0,8	0,99	1,05	1,20	1,26	1,32	1,63	1,73	1,97
80	3,81	4,58	5,25	6,00	6,99	0,63	0,78	0,86	0,96	1,09	1,04	1,22	1,42	1,58	1,79
100	4,33	5,35	5,88	6,88	7,41	0,6	0,72	0,75	0,88	0,92	1,00	1,16	1,23	1,35	1,52

Таблица 2. Зависимость массообменных характеристик ХИО в КУМТ-Х для изотопной системы протий-тритий

Пара-метр	К _{oy} , м/с					ЧТСР					ЧЕП				
	T= 323 К	T= 333 К	T= 343 К	T= 353 К	T= 363 К	T= 323 К	T= 333 К	T= 343 К	T= 353 К	T= 363 К	T= 323 К	T= 333 К	T= 343 К	T= 353 К	T= 363 К
20	2,15	2,06	2,07	2,29	2,78	1,18	1,12	1,16	1,07	1,49	2,48	2,30	2,51	2,34	2,84
40	3,19	3,21	3,91	4,25	4,85	0,88	0,88	1,05	1,02	1,31	1,84	1,79	2,23	2,06	2,49
60	3,75	4,27	5,16	5,54	5,86	0,69	0,81	0,94	0,96	1,11	1,44	1,53	1,86	1,82	2,12
80	4,78	5,57	5,95	7,11	8,28	0,63	0,78	0,80	0,84	0,99	1,25	1,31	1,60	1,63	1,89
100	5,43	6,18	6,69	7,81	8,61	0,58	0,71	0,67	0,8	0,93	1,07	1,18	1,34	1,45	1,68

Из представленных данных видно, что массообменные характеристики, полученные в изотопных системах протий-дейтерий и протий-третий коррелируют между собой, а расхождение результатов, не превышающее 10% может быть обусловлено различной точностью изотопного анализа. Из таблицы видно, различный характер зависимости от потока водорода для числа теоретических ступеней разделения, единиц переноса и коэффициента массопередачи. Это, по нашему мнению, можно объяснить увеличением скорости парогазового потока в КУМТ, входящего в числитель формулы (1) и приводящего к росту K_{0y} . При этом за ростом скорости потока, сопровождающегося снижением времени контакта паров воды с поверхностью мембраны, происходит снижение эффективности стадии ФИО [7] и, следовательно, уменьшение ЧТСР и ЧЕП в КУМТ. Также из таблиц видно, что увеличение температуры приводит к росту эффективности изотопного разделения в КУМТ-Х.

По результатам обработки температурной зависимости коэффициента массопередачи в аррениусовских координатах (рис. 2) была проведена оценка значения наблюдаемой энергии активации процесса химического изотопного обмена водорода с водой в КУМТ-Х.

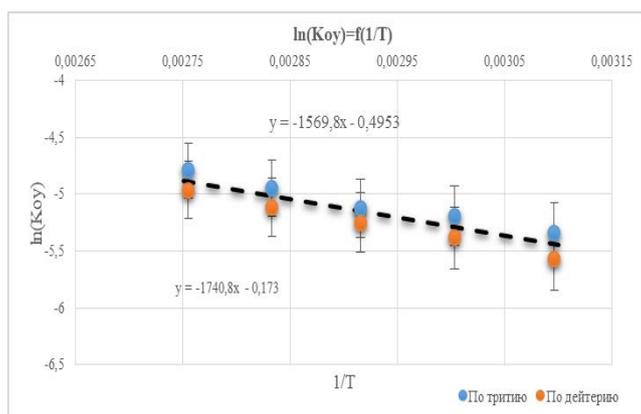


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента массопередачи при $G_{H_2} = 80$ л/ч (н.у.)

Из рисунка 2 видно, что экспериментальные данные, полученные для изотопных систем протий-дейтерий и протий-третий могут быть описаны одной прямой. Рассчитанное по этим данным значение наблюдаемой энергии активации равно $13,7 \pm 0,7$ кДж/моль, свидетельствует о том, что массоперенос процесса ХИО в контактном устройстве лимитируется диффузионными процессами, что хорошо согласуется с литературными данными для контактных устройств такого типа [8].

Сравнивая результаты настоящей работы с литературными данными [3], можно сделать заключение, что контактное устройство конструкция КУМТ-Х обеспечивает эффективность изотопного обмена не хуже, чем в КУМТ с плоской мембраной, однако уступает по своим характеристикам КУМТ с параллельно расположенными трубчатыми мембранами.

Список литературы:

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Райтман А.А., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИзДАТ, 2003. 376 с.
2. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой. Пат. 2375107 Рос. Федерация. Рег. номер заявки: № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 3. 7 с..
3. Чеботов А.Ю., Герман М.Н., Маркова М.А., Растунова И.Л. Исследование влияния конструктивных особенностей на эффективность массообмена в контактных устройствах мембранного типа в системе вода-водород // Успехи в химии и химической технологии Т. XXXII. 2018. №9. С. 89-91.
4. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю. Контактное устройство для изотопного обмена газа с водой. Пат. 186241 Рос. Федерация. № 2018120374; заявл. 01.06.2018; опубл. 14.01.2019, Бюл. № 2. 7 с.
5. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes // Journal of Membrane Science. 1983. V. 13. P. 307-326.
6. Сахаровский Ю.А., Никитин Д.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Асновский В.Н., Баранов С.В., Глазков С.П., Суслов А.П. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007. Бюл. № 28. 5 с.
7. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Третьякова С.Г., Прокунин С.В. Особенности фазового изотопного обмена воды в контактных устройствах мембранного типа // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 9. С. 543–548.
8. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю. Массообменные характеристики процесса детритизации воды в разделительной установке с мембранными контактными устройствами // Перспективные материалы. 2013. № 14 (спец. выпуск). С. 352–357.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

Вораксо И.А., Кудинова Е.С., Панюкова Н.С., Нестерова Н.И., Боева О.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА РАЗМЕРОМ 5–7 НМ В РЕАКЦИИ ГОМОМОЛЕКУЛЯРНОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА

Вораксо Иван Андреевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: gorn200@yandex.ru;**Кудинова Екатерина Сергеевна**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: kateosmos@gmail.com;**Панюкова Наталья Сергеевна**, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: nat.panyukova@gmail.com;**Нестерова Наталья Игоревна**, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: n_i_nesterova@mail.ru@mail.ru;**Боева Ольга Анатольевна**, к.х.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: olga_boeva@mail.ru;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе проведено исследование каталитической активности наночастиц золота размером 5–7 нм в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода. Показано, что катализируемая наночастицами реакция протекает по различным механизмам в низкотемпературной (77–200 К) и высокотемпературной (298–473 К) областях.

Ключевые слова: наночастицы, золото, водород, каталитические свойства, изотопы, гомомолекулярный изотопный обмен.

STUDY OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF GOLD NANOPARTICLES OF SIZE 5–7 nm IN THE REACTION OF THE HOMOMOLECULAR ISOTOPIC EXCHANGE OF HYDROGEN

Vorakso I.A., Kudinova E.S., Panyukova N.S., Nesterova N.I., Boeva O.A.

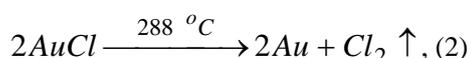
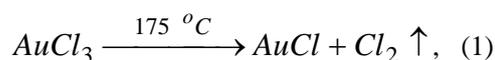
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The study of the catalytic activity of gold nanoparticles with a size of 5–7 nm in the reaction of homomolecular hydrogen isotope exchange was carried out. It was shown that the reaction catalyzed by nanoparticles proceeds via various mechanisms in the low-temperature (77–200 K) and high-temperature (298–473 K) regions.

Keywords: nanoparticles, gold, hydrogen, catalytic properties, isotopes, homomolecular isotopic exchange.

Синтез наночастиц

Исследование проведено на наночастицах, нанесённых на гамма-оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Наночастицы получены методом пропитки носителя раствором соли золота и последующим термическим разложением соли на поверхности носителя. Для синтеза приготовлен раствор хлорида золота (III) с концентрацией Au из расчёта 0,01 г золота на 1 г носителя. В раствор помещается навеска носителя известной массы для пропитывания на сутки. После пропитки воду испаряют. Далее катализатор прокаливается на воздухе при температуре 250–300°C. Под действием температуры AuCl_3 разлагается по уравнениям (1)–(2):



Фотографии (рис. 1), полученные на просвечивающем электронном микроскопе обработаны в программе Nano Measurer 1.2. Получено распределение частиц по размерам (рис.2),

и определён средний размер частиц, который составил 5–7 нм.

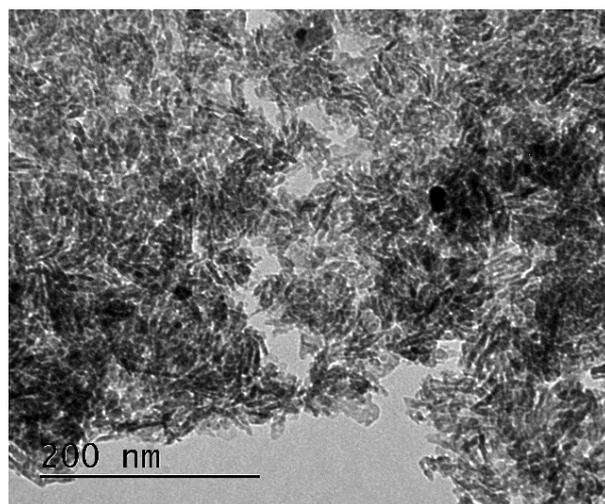


Рис. 1. ПЭМ-фотография наночастиц золота

Результаты исследования каталитической активности

Результаты исследования катализатора в реакции дейтеро-водородного обмена представлены в виде графика температурной зависимости удельной

каталитической активности наночастиц золота, построенного в аррениусовских координатах (рис.3). Наблюдаются две зависимости: в низкотемпературной (77 ÷ 200 К) и высокотемпературной (298 ÷ 473 К) областях.

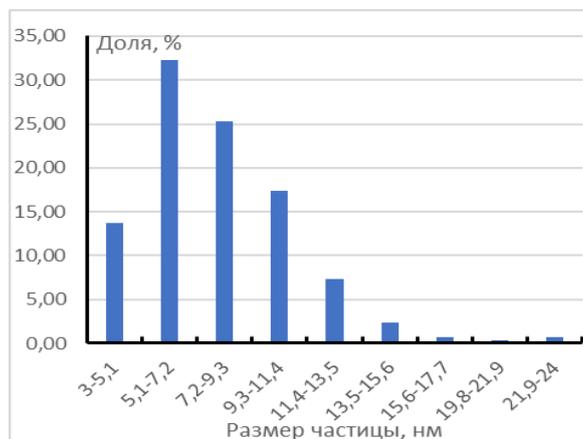


Рис. 2. Распределение наночастиц золота по размерам

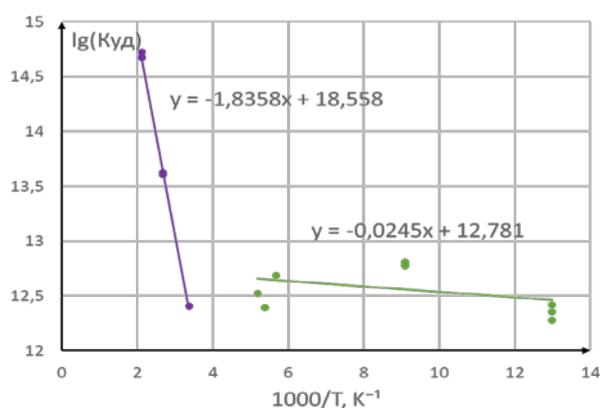


Рис. 3. Температурная зависимость удельной каталитической активности наночастиц золота в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода

Обсуждение результатов

Различный наклон прямых на аррениусовской зависимости удельной каталитической активности говорит о различных энергиях активации реакции в соответствующих температурных областях.

В области низких температур (77 ÷ 200 К) наблюдается практически нулевая энергия активации, что можно объяснить протеканием гомомолекулярного изотопного обмена по механизму Или (Eley). Этот механизм предполагает образование трёхатомного активированного комплекса, состоящего из хемосорбированного атома Н (D) и молекулы D₂ (H₂), налетающей из газовой фазы или физически адсорбированной поверх хемосорбционного атомарного слоя. Обмен осуществляется за счёт перегруппировки внутри комплекса и не требует преодоления высокого потенциального барьера. Поэтому энергия активации изотопного обмена по этому механизму, представляющая собой энергию “недокомпенсации”, крайне низка (0–4 кДж/моль).

В области высоких температур (298 ÷ 473 К) значение энергии активации составило 35,2±7,0 кДж/моль. Такое значение энергии активации говорит о том, что процесс гомомолекулярного изотопного

обмена в данной температурной области идёт по адсорбционно-десорбционному механизму Бонгоффера-Фаркаса, который можно описать уравнением (3):



По данному механизму молекулы протия или дейтерия адсорбируются диссоциативно на поверхности металла, а затем десорбируются в соответствии с константой равновесия реакции. Этот механизм имеет место, если процесс адсорбции является быстрым и обратимым. Энергия активации этого процесса составляет примерно 30 кДж/моль.

В работе [1] представлена зависимость удельной каталитической активности от размера наночастиц золота в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода при 77 К (рис. 4). Полученное в настоящей работе значение удельной каталитической активности наночастиц золота размером 5–7 нм согласуется с представленной размерной зависимостью.

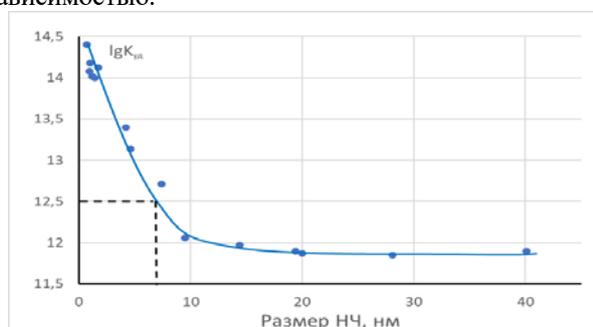


Рис 4. Размерная зависимость удельной каталитической активности наночастиц золота в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода

Выводы

1) Наночастицы золота со средним размером 5–7 нм, полученные методом пропитки носителя раствором соли золота и последующим термическим разложением соли на поверхности носителя, проявляют каталитическую активность в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода в широком интервале температур (77 – 473 К);

2) В области низких температур (77 ÷ 200 К) реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода на наночастицах золота идёт по механизму Или (Eley);

3) В области высоких температур (298 ÷ 473 К) реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода на наночастицах золота идёт по адсорбционно-десорбционному механизму Бонгоффера-Фаркаса;

4) Значение удельной каталитической активности наночастиц золота размером 5–7 нм в реакции гомомолекулярного изотопного обмена согласуется с размерной зависимостью, приведённой в работе [1].

Список литературы

1. Boeva O.A., Ershov B.G., Zhavoronkova K.N., Odintsov A.A., Solovov R.D., Abkhalimov E.V., Evdokimenko N.D. Catalytic properties of gold nanoparticles in H₂-D₂ exchange and ortho-para hydrogen conversion // Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 463. Part 2. P. 165-167.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

Кудинова Е.С., Вораксо И.А., Панюкова Н.С., Нестерова Н.И., Боева О.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛИ, В РЕАКЦИИ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ

Кудинова Екатерина Сергеевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: kateosmos@gmail.com;

Вораксо Иван Андреевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: gorn200@yandex.ru;

Панюкова Наталия Сергеевна, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: nat.panyukova@gmail.com;

Нестерова Наталия Игоревна, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: n_i_nesterova@mail.ru@mail.ru;

Боева Ольга Анатольевна, к.х.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: olga_boeva@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе проведено исследование каталитической активности наночастиц золота, полученных методом пропитки носителя из пористого оксида алюминия раствором хлорида золота III и дальнейшего разложения соли. Установлено, что полученные наночастицы проявляют каталитическую активность в широком интервале температур от 77 до 500 К. Показано, что в высокотемпературной и низкотемпературной областях реакция конверсии идёт по разным механизмам, подтверждено отсутствие размерного эффекта для каталитических свойств наночастиц золота в реакции орто-пара конверсии протия.

Ключевые слова: наночастицы, золото, орто-пара конверсия, водород, катализ.

STUDY OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF GOLD NANOPARTICLES OBTAINED BY SALT DECOMPOSITION IN THE IN THE REACTION OF ORTHO-PARA CONVERSION OF PROTIUM

Kudinova E.S., Vorakso I.A., Panyukova N.S., Nesterova N.I., Boeva O.A
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this paper, we studied the catalytic activity of gold nanoparticles obtained by impregnating a carrier from porous alumina with a solution of gold chloride III and further salt decomposition. It was found that the obtained nanoparticles exhibit catalytic activity in a wide temperature range from 77 to 500 K. It was shown that in the high-temperature and low-temperature regions the conversion reaction proceeds by different mechanisms, the absence of the size effect for the catalytic properties of gold nanoparticles in the protium conversion is confirmed.

Keywords: nanoparticles, gold, ortho-para conversion of hydrogen, catalytic properties.

Методика синтеза

Раствор соли золота $AuCl_3$ (5 г соли в 100 мл воды) приготовлен из расчёта 0,01 г Au на 1 г $\gamma-Al_2O_3$. Объём раствора 4,5 мл. 2 г оксида алюминия ($\gamma-Al_2O_3$) пропитано 4,5 мл раствора в течение суток. Далее образец прогрет с целью испарения воды и прокален для разложения соли $AuCl_3$ на поверхности носителя.

Определение размеров наночастиц

Для определения структуры и размеров наночастиц на поверхности носителя образец исследован методом ПЭМ. На рис.1 представлена часть поверхности образца с явно различимыми частицами.

Полученные фотографии обработаны в программе Nano Measurer 1.2. Для определения размера обработано 300 частиц. Средний размер частиц составил 5-7 нм (рис. 2). Распределение частиц по размерам достаточно широкое, что объясняется методикой синтеза. Часть частиц на поверхности образует скопления, т.н. агломераты.

Для оценки размеров таких скоплений выделено 100 агломератов и обработано в той же программе. Средний размер агломератов составил от 14,7 до 22,1 нм.

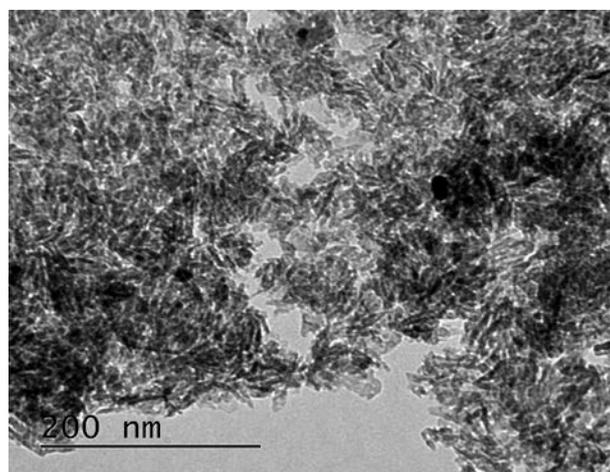


Рис.1. ПЭМ-фотография исследуемого образца

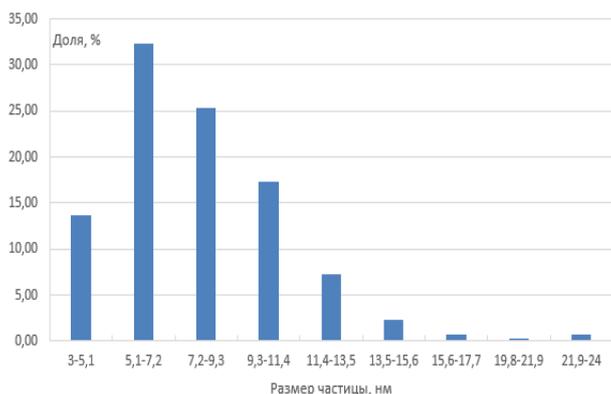


Рис.2. Распределение наночастиц по размерам

Наличие полиразмерных наночастиц и их агломератов на поверхности является основным недостатком использованной методики синтеза. Однако, данный метод имеет весомое преимущество – в готовой каталитической системе отсутствуют органические и неорганические восстановители, то есть на поверхности носителя остаются чистые золотые наночастицы без примесей. Эта особенность представляет интерес для изучения полученной каталитической системы в реакции орто-пара конверсии противя.

Экспериментальная часть

Исследования проводились в стеклянной высоковакуумной установке, состоящей из четырёх основных частей: системы откачки, реакционного объёма, системы измерения давления и системы откачки газа. Реакция проводилась в широком интервале температур от 77 К до 500 К. Для создания низких температур использовались следующие хладагенты: жидкий азот (77 К), жидкий аргон (87 К), жидкий метан (110 К), морозильная смесь на основе н-пентана (141 К - 173 К) морозильная смесь на основе петролейного эфира (173 К - 273 К). Высокие температуры создавались нагревом реактора в печи.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 представлена зависимость логарифма удельной каталитической активности от обратной температуры. Изучая пара-орто и орто-пара конверсию противя в широком интервале температур можно судить о механизмах, по которым протекает реакция в разных диапазонах температур. Левая ветвь графика соответствует температурам от 488 до 298 К и относится к пара-орто конверсии. Тангенс угла наклона прямой говорит о наличии или отсутствии энергии активации. Для данной температурной области энергия активации реакции равна $8,2 \pm 0,1$ кДж/моль, что говорит о химическом механизме протекания реакции. Правая ветвь графика соответствует температурам от 110 до 77 К. Тангенс угла наклона прямой равен нулю, следовательно, равна нулю и энергия активации реакции конверсии в данном интервале температур. Это позволяет сделать вывод о протекании конверсии по физическому, магнитному механизму, в низкотемпературной области. Точки между ветвями соответствуют интервалу температур от 141 до 243 К. Здесь происходит смена механизма реакции конверсии.

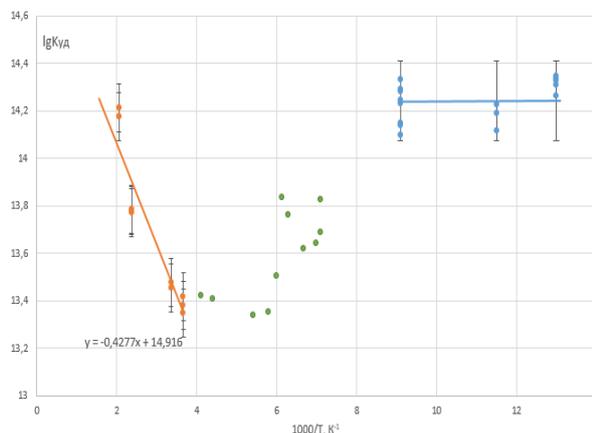


Рис.3. Зависимость удельной каталитической активности от температуры в арренусовских координатах

Полученный результат хорошо сопоставим с результатами предыдущих работ с наночастицами других размеров в реакции орто-пара конверсии. Размерного эффекта в свойствах наночастиц золота в данной реакции не наблюдается [1].

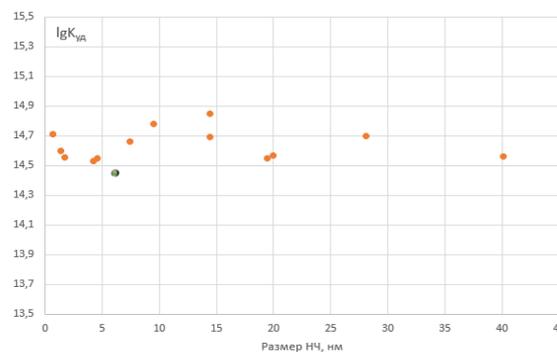


Рис.4. Размерная зависимость логарифма удельной каталитической активности от размера наночастиц

Выводы

Наночастицы золота размером 5-7 нм обладают высокой каталитической активностью в реакции орто-пара конверсии противя. Исследованиями реакции в широком диапазоне температур подробно рассмотрены механизмы орто-пара и пара-орто конверсии противя, протекающих при разных температурах.

Список литературы

1. Boeva O.A., Odintsov A.A., Solovov R.D., Abkhalimov E.V., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. Low-temperature ortho-para hydrogen conversion catalyzed by gold nanoparticles: Particle size does not affect the rate // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 22897–2902.
2. Boeva O.A., Zhavoronkova K.N., Odintsov A.A., Abkhalimov E.V., Solovov R.D., Ershov B.G. Ortho-Para Hydrogen Conversion Catalyzed by Gold Nanoparticles // Nanocon. 2017. Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials - Research & Application. 2018. Т. 2017. P. 308–314.
3. Исследование влияния магнитного поля на каталитические свойства наночастиц золота и серебра в реакции орто-пара конверсии противя // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. Вып. 9. С. 77–79.

УДК 66.061.35 + 621.039.3*10

Иванов П.И., Пьянин Д.В., Пузанова Н.Д., Хорошилов А.В.

КОЭФФИЦИЕНТ ЭКСТРАКЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ИЗОТОПОВ БОРА В СИСТЕМЕ ВОДА-БОРНАЯ КИСЛОТА-ДИ-Н-БУТИЛАМИН

Иванов Павел Игоревич, аспирант 3 года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
Пьянин Дмитрий Вадимович, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;
Пузанова Надежда Даниловна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Хорошилов Алексей Владимирович, к.х.н., директор Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева,
 e-mail: avkhor@inbox.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Для водных растворов борной кислоты с исходной концентрацией (0,2 ÷ 0,75) М изучено распределение H_3BO_3 в жидкость-жидкостной системе вода- H_3BO_3 -ди-н-бутиламин с определением равновесной концентрации бора и изотопного отношения $R = {}^{11}B/{}^{10}B$ методом ИСП-МС. На основании измерений найдены значения концентрации изотопа ${}^{10}B$ в водной фазе после уравнивания.

Ключевые слова: экстракция борной кислоты, ди-н-бутиламин, изотопы бора, метод ИСП-МС.

BORIC ACID EXTRACTION COEFFICIENT AND CONCENTRATION OF BORON ISOTOPES IN THE SYSTEM WATER-BORIC ACID-DI-N-BUTYLAMINE

Ivanov P.I., Pyanin D.V., Puzanova N.D., Khoroshilov A.V.

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

For aqueous solutions of boric acid with an initial concentration of (0.2 ÷ 0.75) M, the distribution of H_3BO_3 in the water – H_3BO_3 – di-n-butylamine liquid-liquid system was studied with the determination of the equilibrium boron concentration and the isotope ratio $R = {}^{11}B/{}^{10}B$ by ICP-MS method. Based on the measurements, the concentrations of the ${}^{10}B$ isotope in the aqueous phase after equilibration were found.

Keywords: boric acid extraction, di-n-butylamine, boron isotopes, ICP-MS method.

Применение экстракции для разделения изотопов может стать альтернативой некоторым используемым на практике системам «газ – жидкость», когда, например, последние содержат сильно токсичные или дорогостоящие рабочие вещества. Так, в последние годы определены характеристики фазового и изотопного распределения лития в системе «водный раствор хлорида лития – бензо-15-краун-5 в хлороформе» [1], бора в системах «водный раствор борной кислоты – трибутилфосфат» [2, 3], «водный раствор борной и винной кислот – триоктиламин в о-ксилоле» [4] и «водный раствор соляной кислоты – борная кислота – триоктиламин в 1,1,7-тригидрододекафторгептанол» [1]. Стоит отметить, что в работе [4] получено значение однократного коэффициента разделения изотопов бора, соизмеримое с аналогичным значением в системе «газ-жидкость» для, так называемого, анизольного

способа разделения [5]. Цель настоящей работы – предварительное изучение новой экстракционной системы «водный раствор борной кислоты – ди-н-бутиламин».

Эксперименты выполнены с использованием водных растворов борной кислоты с исходной концентрацией от 0,2 М до 0,75 М, приготовленных весовым методом из сухой борной кислоты (ХЧ, ГОСТ 9656-75) на бидистиллированной воде. В качестве органической фазы использован ди-н-бутиламин (Fluka, ≥98% мас.). Полученные результаты приведены в таблице 1, причем органическая и водная фазы смешивались в объемном соотношении О:В = 1:1 в делительной воронке с тефлоновым краном при интенсивном перемешивании и выдерживались при комнатной температуре (293 ± 2) К в течение 15 ч.

Таблица 1. Концентрация борной кислоты, рН и коэффициент экстракции H_3BO_3 ди-н-бутиламином

Концентрация борной кислоты в воде C , М			рН водной фазы			Коэффициент экстракции $K_э$
Исходный раствор	Водная фаза после уравнивания	ΔC	Исходная раствор	Водная фаза после уравнивания	ΔpH	
$0,200_0 \pm 0,008_1$	$0,117_9 \pm 0,004_5$	0,0221	$5,2_8 \pm 0,2_6$	$10,1_5 \pm 0,5_1$	4,87	$0,132_5 \pm 0,005_7$
$0,350_0 \pm 0,008_1$	$0,33_0 \pm 0,01_1$	0,0200	$4,6_5 \pm 0,2_3$	$10,0_2 \pm 0,5_0$	5,37	$0,158_6 \pm 0,005_2$
$0,500_0 \pm 0,008_1$	$0,419_5 \pm 0,005_0$	0,0805	$4,4_4 \pm 0,2_2$	$9,9_5 \pm 0,5_0$	5,51	$0,156_8 \pm 0,006_2$
$0,600_0 \pm 0,008_1$	$0,532_4 \pm 0,005_3$	0,0676	$4,0_7 \pm 0,2_0$	$9,8_6 \pm 0,4_9$	5,79	$0,147_1 \pm 0,003_9$
$0,750_0 \pm 0,008_2$	$0,671_2 \pm 0,005_2$	0,0788	$4,0_0 \pm 0,2_0$	$9,7_9 \pm 0,4_9$	5,79	$0,117_4 \pm 0,001_3$

При этом в исходном водном растворе и в уравновешенной водной фазе измерялось значение рН с использованием рН-метра «АНИОН 4100» (ООО «НПП Инфраспек-Аналит», Россия). Из представленных в таблице 1 данных следует, что значение рН в водной фазе после уравнивания возросло практически вдвое по сравнению с рН исходного раствора, что обусловлено частичной растворимостью ди-н-бутиламина в воде и относительно слабыми кислотными свойствами H_3BO_3 .

Определение концентрации элементарного бора в уравниваемых водной и органической фазах (рисунок 1) и изотопного отношения в водной фазе после уравнивания (таблица 2) выполнено с использованием квадрупольного масс-спектрометра аргоновой индуктивно связанной плазмы «XSeries II» («Thermo Scientific», США). Для предотвращения возможного матричного эффекта из-за наличия ди-н-бутиламина в исследуемых образцах, водную фазу после уравнивания разбавляли 2% раствором HNO_3 , приготовленным методом разведения 65% HNO_3 («Nitric acid 65% for analysis», «Merck KGaA», Германия) бидистиллированной водой. Градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации бора построена для 4-х растворов (0 ppb, 1 ppb, 10 ppb и 100 ppb) с использованием разбавленного мультиэлементного стандарта «ICP-MS-68 Solution A» («High-Purity Standards», США), причем за нулевое значение градуировочной зависимости принят сигнал, полученный при измерении 2% раствора HNO_3 .

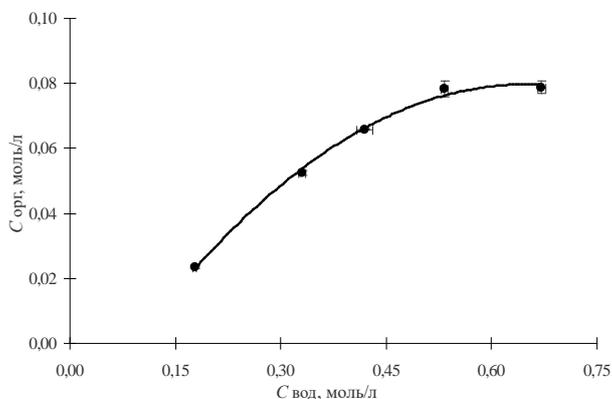


Рис. 1. Изотерма экстракции бора в системе «водный раствор борной кислоты – ди-н-бутиламин»

Таблица 2. Результаты изотопного анализа бора в водной фазе экстракционной системы вода- H_3BO_3 -ди-н-бутиламин

Концентрация борной кислоты в исходном водном растворе $C_{\text{в}}$, М	Изотопное отношение бора в водной фазе после уравнивания	Концентрация изотопа ^{10}B в водной фазе после уравнивания, % ат.
$0,200_0 \pm 0,008_1$	$4,062_8 \pm 0,007_7$	$19,75_2 \pm 0,03_8$
$0,350_0 \pm 0,008_1$	$4,040_3 \pm 0,008_9$	$19,84_0 \pm 0,04_4$
$0,500_0 \pm 0,008_1$	$4,040_8 \pm 0,003_7$	$19,83_8 \pm 0,01_8$
$0,600_0 \pm 0,008_1$	$4,025_4 \pm 0,006_8$	$19,89_9 \pm 0,03_4$
$0,750_0 \pm 0,008_2$	$4,050_5 \pm 0,006_9$	$19,80_0 \pm 0,03_4$

При сравнении изотопного отношения бора в равновесных водных фазах заметно отклонение от значения изотопного отношения бора до

уравнивания (как видно из рисунка 1, в исследуемой системе концентрация бора в водной фазе имеет преобладающее значение, а изотерма экстракции по равновесной концентрации в органической фазе близка к выходу на плато. В исследованном концентрационном интервале изотерма описывается уравнением вида

$$C_{\text{орг}} = -0,2561 \times C_{\text{вод}}^2 + 0,3323 \times C_{\text{вод}} - 0,0281 \text{ с}$$

коэффициентом корреляции $r = 0,9965$.

Изотопный анализ равновесных водных фаз выполнен согласно методике, описанной в статье [6], с учетом рекомендаций, изложенных в работе [7]. Для проведения изотопного анализа пробы водной фазы разбавляли до уровня концентрации бора ≈ 100 ppb, что обеспечивало стабильный аналитический сигнал по ^{10}B и ^{11}B : $(9 \div 10) \cdot 10^4$ имп/с и $(4 \div 5) \cdot 10^5$ имп/с соответственно. Следует указать, что изотопный анализ выполнен при работе масс-спектрометра в условиях высокого разрешения в режиме «peak jumping». Для учета эффекта дискриминации масс стандартный образец борной кислоты измеряли как до, так и после измерения каждой пробы, а для учета эффекта памяти прибора после каждой стадии измерений проводили его промывку бидистиллированной водой и измеряли сигнал фона. При этом в качестве стандартного образца при проведении изотопного анализа использован азотнокислый раствор борной кислоты, истинное изотопное отношение бора в котором составляет $R_{\text{ист}} = 4,05_2 \pm 0,05_3$, что соответствует концентрации $[^{10}\text{B}] = (19,7_9 \pm 0,2_6) \% \text{ ат.}$, измеренной в публикации [7] относительно изотопного стандарта «SRM 951» (NIST, США).

уравнивания ($R_{\text{ист}} = 4,05_2 \pm 0,05_3$) водного раствора борной кислоты с ди-н-бутиламин. Изменение изотопного отношения бора

обуславливается изменением изотопных концентраций в сторону увеличения концентрации изотопа ^{10}B ввиду прохождения реакции изотопного обмена между бором водной и органической фаз. Как видно из таблицы 2: с увеличением исходной концентрации борной кислоты изменение изотопной концентрации усиливается (выпадение точки с исходной концентрацией борной кислоты 0,75 М объясняется возможной ошибкой пробоотбора, в результате которой произошел захват некоторого количества органической фазы).

Наблюдаемое отклонение изотопных концентраций в равновесных водных фазах (таблица 2) от исходной можно объяснить образованием комплекса борной кислоты, имеющего состав $1,5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$, что ранее упоминалось в работе [8]. При этом стоит учитывать химическую форму бора в водной фазе при соответствующем значении pH (рисунок 2).

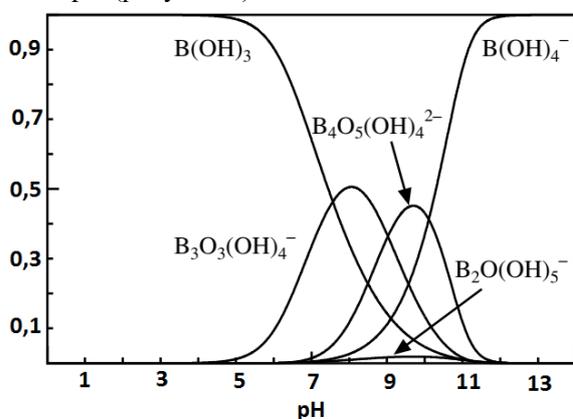


Рис. 2. Изотермы экстракции бора в системе вода- H_3BO_3 -дибутиламин

Как видно из рисунка 2, при значениях pH равновесных водных фаз (таблица 1), бор водной фазы преимущественно находится в четырехкоординированном состоянии, что по расчетам из публикаций [9 - 11] указывает на возможное значение однократного изотопного эффекта, лежащее в диапазоне от 1,009 до 1,03.

*Исследования выполнены на оборудовании
Центра коллективного пользования имени Д.И.
Менделеева.*

Список литературы

1. Demin S.V., Zhilov V.I., Tsivadze A.Yu. Lithium and Boron Isotope Effects in Extraction Systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. V. 60. № 5. P. 633-637.
2. Хорошилов А.В., Иванов П. И. Исследование процесса экстракции борной кислоты трибутилфосфатом // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. №. 6. С. 59-60.
3. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Isotope effect of the boron isotope separation in an extraction system «Aqueous solution of boric acid – boric acid in tributylphosphate» // Sciences of Europe. 2017. V. 2. № 12. P. 13-18.
4. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Separation of boron isotopes by chemical exchange in liquid-liquid systems // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 1099. DOI: 10.1088/1742-6596/1099/1/012006.
5. Katalnikov S.G. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using BF_3 –Anisole- BF_3 System // Separation Science and Technology. 2001. V. 36. № 8-9. P. 1737-1768.
6. Хорошилов А.В., Силакова Е.Л., Иванов П.И. Определение изотопного состава бора в борной кислоте методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 56-58.
7. Takasaki I., Nagumo T., Inaba T., Yoshino N., Maruyama T. Measurement of the isotopic abundance of boron-10 by inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry // Journal of Nuclear Science and Technology. 2012. V. 49. № 8. P. 867-872.
8. Иванов П.И., Хорошилов А.В. Исследование фазового равновесия в экстракционных системах для разделения изотопов бора // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 56. № 11. С. 106-111.
9. Kakihana H., Kotaka M., Satoh., S., Nomura M., Okamoto M. Fundamental Studies on the Ion-Exchange Separation of Boron Isotopes // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1977. V. 50. № 1. P. 158-163.
10. Zeebe R.E. Stable boron isotope fractionation between dissolved B(OH)_3 and B(OH)_4^- // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. V. 69. № 11. P 2753-2766.
11. Yamahira M., Kikawada Y., Oi T. Boron isotope fractionation accompanying formation of potassium, sodium and lithium borates from boron-bearing solutions // Geochemical Journal. 2007. V. 41. P. 149-163.

**Специальная химия, пожарная и
промышленная безопасность (технологии и
материалы специального и двойного
назначения, пожаро- и взрывобезопасность)**

УДК 662.311.11

Гулаков М.Ю., Соколов В.В., Шепелев Ю.Г.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Гулаков М.Ю., учебный мастер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений,
e-mail: steycos@2ch.hk;

Шепелев Ю.Г., к.т.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Соколов В.В., студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

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

Исследовано влияние содержания и дисперсности окислителя на скорость горения смесевых систем на основе сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида. Показано, что увеличение количества окислителя в системе приводит к росту скорости горения во всем диапазоне давлений. Исследовано влияние количества металлического горючего на скорость горения. Его введение в систему приводит к снижению зависимости скорости горения от давления.

Ключевые слова: смесевое твердое топливо, скорость горения, металлическое горючее, высокое давление.

STUDY OF BEHAVIOR OF COMBUSTION OF COMPOSITE PROPELLANT AT HIGH PRESSURES

Gulakov M.Yu., Sokolov V.V., Shepelev Yu.G.

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

Influence of the content and dispersity of an oxidizer on burning rate of mix systems based on a copolymer threefluorochloroethylene and vinylidene fluoride is investigated. It is shown, that the increase in amount of an oxidizer in system results in to burning rate increase in all pressure range. Influence of amount of metal fuel on burning rate is investigated. Addition of metal fuel to propellant results in to decrease in dependence of burning rate from pressure.

Key words: composite propellant, burning rate, metallic fuel, high pressure.

С конца XX века в геофизике для интенсификации добычи нефти разрабатываются и реально используются газогенераторы на твердом топливе. Первоначально для этой цели применялись артиллерийские пороха и ракетные топлива с истекшими гарантийными сроками хранения. Известно, что наибольшей эффективностью в увеличении дебита скважин обладают смесевые топлива на основе перхлората аммония (ПХА), которые позволяют осуществлять комплексную обработку скважины: гидроразрыв и прогрев пласта, а также химическое воздействие HCl, присутствующего в продуктах горения. В последние годы данный метод становится все более востребованным, поэтому проводимые исследования являются актуальными.

Известно, что действующие скважины имеют глубину от 700 до 5000 м, поэтому необходимо иметь топлива, закономерно горящие при давлении от 7 до 50 МПа. В данной работе изучено горение смесевых систем на основе ПХА, при этом с целью получения более общих закономерностей диапазон давлений был расширен (1 – 200 МПа). Данных по горению смесевых систем в области высокого (более 20 МПа) давления в литературе недостаточно. В работах [1, 2] показано, что составы на основе ПХА имеют сложную зависимость скорости горения от давления. Независимо от размера частиц можно

выделить три различных участка, при этом важно, что в области давлений 40-90 МПа показатель $U=BP^n$ очень высок и составляет 1,5-2. Отмечается, что композиции на основе мелкодисперсного окислителя горят в 1,5-2 раза быстрее, чем на крупнодисперсном.

В нашей работе исследовано горение смесевых систем на основе перхлората аммония с различным его содержанием. В качестве связующего использовали пластифицированный диоктилсебагинатом (ДОС) фторкаучук СКФ-32 (сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида), а в качестве окислителя – перхлорат аммония с различным размером частиц: мелкодисперсный (РА-7; $d=8-12$ мкм), среднелдисперсный (К-50-2; $d=22-25$ мкм) и крупнодисперсный (Д-315÷160; $d=160-315$ мкм). Скорость горения в области низкого давления (до 20 МПа) определяли в приборе постоянного давления на образцах диаметром 6 мм и высотой 15 мм в атмосфере азота. Точность определения $\pm 2\%$. Заряды были получены методом проходного прессования. В области высокого давления испытания проводили в манометрической бомбе методами Вьеля и угловых точек. Точность данных методов $\pm(5-7)\%$ и $\pm 2\%$ соответственно. Для метода угловых точек использовали таблетки из вальцованного полотна $\varnothing 22 \times 3$ мм, для метода Вьеля

– шашки $\varnothing 18 \times 20$ мм, полученные методом проходного прессования.

В первой серии опытов (рис. 1, табл. 1) исследовано влияние содержания окислителя на скорость горения топлив на основе среднedisперсного ПХА.

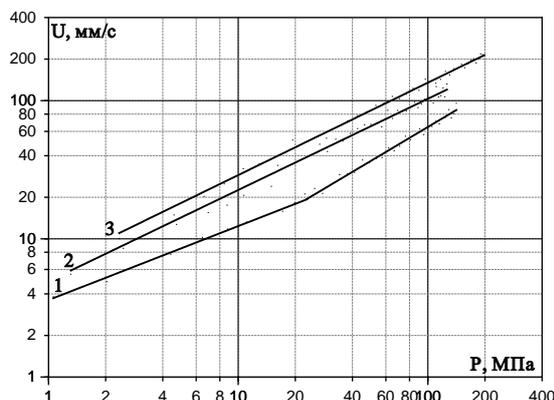


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления топлива при различном содержании ПХА: 1 – 60%; 2 – 68%; 3 – 75%

Таблица 1. Параметры горения составов с различным содержанием перхлората аммония

Содержание ПХА, %	Закон горения $U=Vp^v$ (в диапазоне давления ΔP , МПа)			U_{10} , мм/с	U_{100} , мм/с
	V	v	ΔP , МПа		
60	3,71	0,52	1-20	12	66
	1,50	0,82	20-200		
68	4,93	0,66	1-200	23	103
75	6,40	0,66	1-200	29	134

Видно, что увеличение количества ПХА от 60 до 75% приводит к закономерному росту скорости горения примерно в 2 раза во всем исследованном интервале давления. При этом на величине показателя v это сказывается мало. При увеличении содержания ПХА от 68 до 75% параметр v не изменяется, а от 60 до 68% изменение заметно, поскольку зависимость $U(P)$ топлива с 60% ПХА имеет излом. Так, в области низкого давления показатель v незначительно (от 0,52 до 0,66) увеличивается, а в области высокого давления, наоборот, происходит некоторое уменьшение зависимости $U(P)$ (параметр v снижается от 0,82 до 0,66).

Во второй серии опытов (рис. 2, табл. 2) исследовано влияние дисперсности окислителя на скорость горения системы с 75% ПХА. Изменение скорости горения оценивали коэффициентом $Z = U/U_0$ относительно пороха, содержащего крупнодисперсный ПХА.

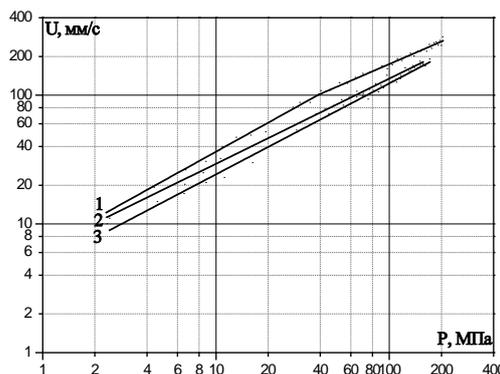


Рис. 2. Зависимость скорости горения топлива с 75% ПХА с различным размером частиц: 1 – РА-7 (8-12 мкм); 2 – К-50-2 (22-25 мкм); 3 – Д-315÷160 (160-315 мкм)

Таблица 2. Параметры горения топлива с 75% ПХА с различным размером частиц

Диаметр частиц ПХА, мкм	Закон горения $U=Vp^v$ (в диапазоне давления ΔP , МПа)			U_{10} , мм/с	Z_{10}	U_{100} , мм/с	Z_{100}
	V	v	ΔP , МПа				
8-12	6,52	0,75	1-40	37	1,48	173	1,37
	11,94	0,58	40-200				
22-25	6,4	0,66	1-200	29	1,16	134	1,06
160-315	4,77	0,71	1-200	25	1,0	126	1,0

Как видно, наименьшей скоростью горения во всем исследованном диапазоне давления обладает состав на крупнодисперсном (160-315 мкм) перхлорате аммония. При уменьшении размера частиц окислителя до 22-25 мкм и далее до 8-12 мкм скорость горения

увеличивается максимально в 1,5 раза во всем исследованном диапазоне давления. Зависимость $U(P)$ в диапазоне от 1 до 200 МПа практически не изменяется: параметр v лежит в интервале от 0,58 до 0,75.

В третьей серии опытов (рис. 3, табл. 3) в систему с 60% перхлората аммония (размер частиц 22-25 мкм) вводилось различное количество (до 7%) металлического горючего – алюминия марки АСД-4.

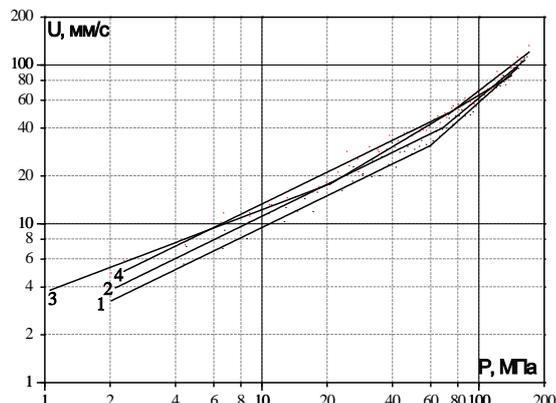


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления состава с 60% ПХА с различным содержанием АСД-4: 1 – без АСД-4; 2 – 3%; 3 – 5%; 4 – 7%

Таблица 3. Параметры горения состава с 60% ПХА при различном содержании АСД-4

Содержание АСД-4, %	Закон горения $U=Vp^\nu$ (в диапазоне давления ΔP , МПа)			U_{10} , мм/с	Z_{10}	U_{100} , мм/с	Z_{100}
	V	ν	ΔP , МПа				
0	2,02	0,67	1-60	9	-	55	-
	0,2	1,22	60-170				
3	2,63	0,64	1-60	11	1,22	63	1,15
	0,33	1,14	60-200				
5	3,71	0,52	1-20	12	1,33	66	1,20
	1,51	0,82	20-200				
7	2,96	0,66	1-60	14	1,56	71	1,29
	0,59	1,04	60-200				

Видно, что введение АСД-4 приводит к росту скорости горения тем большему, чем выше содержание алюминия в составе. В области низкого давления (2-10 МПа) она увеличивается в ~1,5 раза, а в области высокого (более 100 МПа) примерно в 1,3. У состава без металла при давлении 60 МПа наблюдается

резкое (от 0,67 до 1,22) увеличение показателя ν , что характерно для топлив на основе ПХА [2]. Введение в систему алюминия не приводит к изменению зависимости $U(P)$ для всех составов в области давлений 2-60 МПа, а в области выше 60 МПа существенно снижает ее: параметр ν уменьшается от 1,22 до 0,82-1,14. Причиной этому, по-видимому, является снятие неустойчивости горения, обусловленной горением ПХА [2], который, по данным [3], именно при $P=2-60$ МПа сам имеет область неустойчивого горения.

Выводы

Изучено влияние количества и дисперсности перхлората аммония (ПХА) на скорость горения смесевых топлив. Показано, что при увеличении содержания ПХА от 60 до 75% скорость

увеличивается в 2 раза. Уменьшение размера частиц окислителя от 315-160 до 8-12 мкм приводит к росту скорости горения в 1,5 раза. Показано, что введение алюминия марки АСД-4 существенно снижает зависимость скорости горения от давления в области высокого давления.

Список литературы

- Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г., Русин Д.Л. [и др.]. Особенности горения гетерогенных энергетических систем в области высокого давления // Современные проблемы технической химии: Матер. докл. Всерос. научно-техн. конференции. Казань: КГТУ. 2003. С. 52-64.
- Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г., Киселёв И.А. Закономерности горения смесевых композиций на основе перхлората аммония при высоком давлении // Вооружение. Политика. Конверсия. 2008. №3(81). С. 26-32.
- Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976. 264 с.

УДК 544.421.42:536.755

До Т.Х., Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Протасова А.К.

ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА
D-ЦИКЛОСЕРИНА

До Тхань Хынг, аспирант 1-го года обучения кафедры техносферной безопасности, e-mail: zezo.ru@gmail.com;
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Васин Алексей Яковлевич, д.т.н., профессор кафедры техносферной безопасности

Шушпанов Александр Николаевич, аспирант 3-его года обучения кафедры техносферной безопасности

Протасова Александра Константиновна, бакалавр 4-ого года обучения кафедры техносферной безопасности

Новый лекарственный препарат D-циклосерин, который находится в процессе исследований и разработок, нуждается в информации о пожаровзрывоопасности. В данной статье приводятся показатели пожаровзрывоопасности D-циклосерина, полученные расчетными и экспериментальными методами. Для вещества также был проведен термический анализ. Результаты были переданы производителю для разработки регламентов по обеспечению безопасности производства.

Ключевые слова: D-циклосерин, температура воспламенения, термический анализ, энтальпия образования, энтальпия сгорания.

FIRE EXPLOSION HAZARD OF THE MEDICINE D-CYCLOSERINE

T.H. Do, A.Y. Basin, A.N. Shushpanov, A.K. Protasova

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

The new drug D-Cycloserine, which is in the process of research and development, needs information on fire and explosion hazards. In this article, the D-Cycloserine fire and explosion hazard characteristics are provided by computational and experimental methods. In addition, thermal analysis was provided. The results were transferred to the manufacturer to ensure safety in the workplace.

Keywords: D-Cycloserine, flash point, thermal analysis, enthalpy of formation, enthalpy of combustion.

В процессе производства лекарственных препаратов следует уделять особое внимание созданию безопасных с точки зрения пожаровзрывобезопасности условий труда. Необходимо всестороннее исследование с целью предоставления данных о пожаровзрывоопасности образцов лекарственных препаратов. Эти данные могут лечь в основу создания рекомендаций по безопасности как промышленного лабораторного комплекса, так и непосредственно производства [1].

Из ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» был получен образец D-циклосерин (или (R)-4-амино-3-изоксазолидинон), который по своим фармакологическим свойствам является антибиотиком. В данной статье расчетными и экспериментальными методами определяются показатели пожаровзрывоопасности D-циклосерина, а также приводятся данные по его термическому анализу и кинетическим параметрам, полученным из них.

Образец D-циклосерина предоставлен в виде мелкодисперсного порошка белого цвета. Эмпирическая формула $C_3H_6N_2O_2$. Молекулярная масса 102,09 г/моль. Структурная формула соединения приведена на рис. 1.

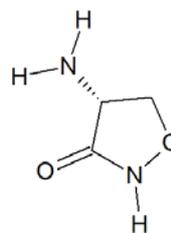


Рис 1. Структурная формула D-циклосерина

С помощью ИК-спектроскопии было подтверждено химическое строение исследуемого соединения. Соотнесение спектров было выполнено по [2] и [3]. Были обнаружены валентные колебания групп, действительно присутствующих в структуре вещества, а именно: $-NH_2$ (широкий пик $3300-2100\text{ см}^{-1}$) и торцевые колебания в районе 502 см^{-1} , C-H в монозамещенных циклах (751 и 714 см^{-1}), $-CH_2-$ ($2870-2845\text{ см}^{-1}$ и деформационные колебания в районе 1462 см^{-1}), C-O (1223 см^{-1}) и $[-C-O-N-]$ в цикле [4, 5] (1525 и 1462 см^{-1}). Также были обнаружены пики, характерные для вторичных амидов (1633 см^{-1} и диапазон $1700-1665\text{ см}^{-1}$).

Значения энтальпий образования исследуемого соединения в газообразной фазе определялись несколькими методами, в качестве основного метода использовался расчет посредством программного комплекса CS ChemBioUltra 14 [6], включающего в себя программу MORAC [7] (интегрированный пакет

для квантовых расчетов по полуэмпирическим базисам [8]). Дополнительно был выполнен ручной расчет двумя аддитивными методами — по вкладам связей [9] и по вкладам групп [10]. Из массива значений, полученных для каждого вещества, были отобраны наиболее коррелирующие между собой и взяты их средние значения. Для расчета по закону Гесса были определены энтальпии фазовых переходов. Энтальпия испарения определялась по формуле Трутона и составила 11,35 ккал/моль. Энтальпия плавления была рассчитана по формуле Гамбилла, ее значение составило 4,54 ккал/моль. Для D-циclosерина по закону Гесса была определена энтальпия сгорания, также она была рассчитана по методу Коновалова-Хандрика [11] — хорошая сходимости результатов двух методик подтверждает точность расчета. В качестве справочных величин рекомендуется использование энтальпий сгорания, рассчитанных по закону Гесса — как более достоверных. Значения энтальпий приведены в табл. 1.

Табл. 1. Величины энтальпий образования, сгорания и фазовых переходов исследуемых веществ

Метод расчета	Рассчитанные значения
Энтальпии образования $\Delta H_{f,г.ф.}$, ккал/моль	
ChemOffice (среднее 14 методов)	-41,28
аддитивный метод вкладов связей	-21,97
аддитивный метод вкладов групп	-19,36
аддитивный метод Бенсона (BGIT)	-19,80
среднее значение	-41,28
Стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f,тв.ф.}$, ккал/моль	
	-56,98
Энтальпия сгорания $\Delta H^*_{сг.}$, МДж/кг	
Закон Гесса	-17,63
метод Коновалова-Хандрика	-15,84

Термический анализ образцов проводился на дериватографе типа “С” Эрдей-Эрдей-Паулиг при различных скоростях нагрева. Типичные ТГ-ДТА кривые D-циclosерина, полученные при скорости нагрева 10 °C/мин, представлены на рис. 2.

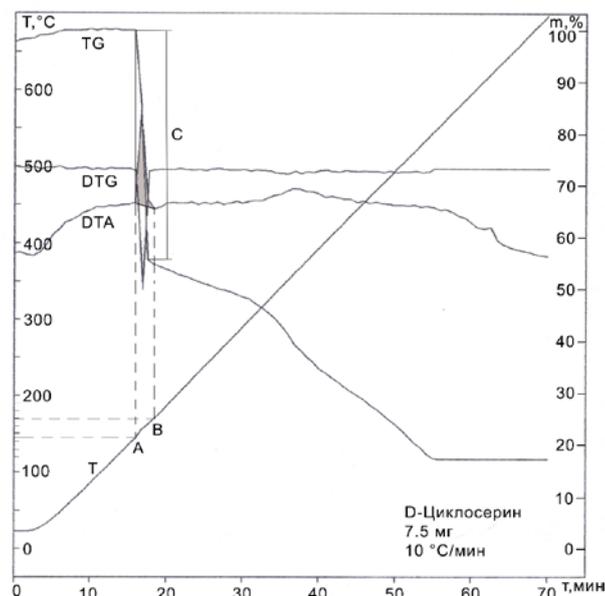


Рис. 2. ТГ-ДТА кривые D-циclosерина, скорость нагрева 10 °C/мин

При исследовании температурных характеристик вещества методом ТГ-ДТА на кривой ДТА наблюдается интенсивный экзотермический эффект с существенной потерей массы — 45 % (участок С), начинающийся при 145 °C (точка А). Для определения теплоты процесса сравнили площади соответствующих пиков на дериватограмме D-циclosерина с известными величинами теплот фазовых переходов (для аммиачной селитры), получив количество теплоты 209,64 кДж/кг. Экзотермический пик достигает максимума при 155 °C.

На стандартных установках по методике ГОСТ 12.1.044-89 [12] для исследуемых образцов были определены такие показатели пожаровзрывоопасности, как температура воспламенения ($t_{воспл}$), температура самовоспламенения ($t_{сам}$) и нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР). По руководству [11] были рассчитаны максимальное давление взрыва (P_{max}), максимальная скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ и минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК). Полученные данные приведены в табл. 2.

Табл. 2. Параметры пожаровзрывоопасности D-циclosерина

D-циclosерин	Свойства					
	$t_{воспл}$, °C	$t_{сам}$, °C	НКПР, г/м ³	P_{max}^* , кПа	$(dP/dt)_{max}^*$, МПа/с	МВСК*, % об.
	105	415	57	719	54	10,6

* — параметры пожаровзрывоопасности веществ, полученные расчетными методами.

По полученным экспериментальным данным было установлено, что исследуемый образец является горючим веществом, также был сделан вывод о том, что его пылевоздушная смесь

взрывоопасна (НКПР < 65 г/м³) — подтвердилось предположение, сделанное на основе анализа химического строения вещества, сделанное перед началом исследований. Экспериментально

полученная величина НКПР превышает расчетную (42 г/м^3), что обусловлено высоким содержанием в структуре вещества инертных элементов (N,O). [13-15]. Результаты исследований были переданы в ФГУП «ГНЦ «НИОПиК». Данные могут способствовать снижению пожаровзрывоопасности производства на всех этапах производства, начиная со стадии синтеза.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за оперативный и точный анализ предоставляемых образцов.

Список литературы

1. Васин А.Я. [и др.]. Термический анализ и пожаровзрывоопасность новых лекарственных препаратов // Химическая промышленность сегодня. 2018. (5). С. 48–55.

2. Тарасеевич Б.Н., ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. М., 2015. 55 с.

3. Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. / Под ред. Ю. А. Пентна. - М.: Изд-во Иностранной литературы. 1963. — 592 с.

4. Humeida A. El-Obeid, Abdullah A. Al-Badr. Analytical Profile of D-Cycloserine, Editor(s): Klaus Florey, Abdullah A. Al-Badr, George A. Forcier, Harry G. Brittain, Lee T. Grady, Analytical Profiles of Drug Substances, Academic Press, Volume 18, 1990, Pages 567-597.

5. Ho-Hi Lee , Hisanori Yamaguchi , Hitoshi Senda , Shiro Maeda , Akio Kuwae & Kazuhiko Hanai. IR Study on Aqueous Solution Behavior of D-Cycloserine. Pages 685-700. 05 Nov 1996.

6. Программное обеспечение / ChemOffice // ChemBio3D 14.0 UserGuide / ver. 2014 [электронный ресурс]. – Режим доступа www.cambridgesoft.com (дата обращения 20.02.2017).

7. Программное обеспечение / MOPAC2016. Version: 16.060W, James J. P. Steward. Steward

Computational Chemistry // Режим доступа <http://OpenMOPAC.net> (дата обращения 26.03.2018).

8. W. Thiel Semiempirical Methods // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, Proceedings, Second Edition, J. Grotendorst (Ed.). Jolm von Neumaim Institute for Computing, Julich, NIC Series, Vol. 3. ISBN 3-00-005834-6, pp. 261-283, 2000.

9. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. Часть I. / Корольченко А.Я., Корольченко Д.А., 2-е изд.,-е изд., Москва: Ассоциация «Пожнаука», 2004. 713 с.

10. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию / В.А. Пальм, Москва: Высшая школа, 1974. 447 с.

11. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство // М., ВНИИПО. 2002. — 77с.

12. ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.

13. Гаджиев Г. Г. Пожаровзрывоопасность некоторых органических соединений с экзпозифорными группами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева – 2017. – 17 с.

14. Изучение влияния инертных элементов в структуре вещества и механических примесей на горение пылей / А. Я. Васин, Л. К. Маринина, Г.Г. Гаджиев и др. // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов: материалы IV Всероссийской н/п конференции, посвященной Году гражданской обороны, Иваново, 18 апреля 2017 г. – 2017. – с. 17-23.

15. Изучение флегматизирующего действия инертных элементов в структуре вещества на горение пылей / С.А. Платонова, А. Н. Шушпанов, Г. Г. Гаджиев, А. Я. Васин // Сборник материалов XXVII н/п конференции Предупреждение. Спасение. Помощь. – 2017. – с. 81-84.

УДК 541.536:

Журавлева К.А., Кондакова Н.Н., Козлов А.А.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ЭПОКСИУРЕТАНОВЫМИ КАУЧУКАМИ

Журавлева Кристина Алексеевна, студентка 5 курса инженерного химико-технологического факультета;**Кондакова Наталья Николаевна**, вед. инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений инженерного химико-технологического факультета; e-mail: nkondakova@muctr.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп. 1

Козлов Андрей Александрович, начальник лаборатории 143;

Федеральный центр двойных технологий «Союз»

140090, Дзержинск, Московская область, ул. Академика Жукова, 42, Россия

Исследована термодинамическая совместимость производных ферроцена различного химического строения с эпоксиуретановыми полимерами ПДИ-3А и ППГ-3А. Установлено, что все ферроценовые пластификаторы неограниченно совместимы с ПДИ-3А, в то время как с ППГ-3А неограниченно совместим только ДАФ-2.

Ключевые слова: термодинамическая совместимость, производные ферроцена, полимеры.

THERMODYNAMIC COMPATIBILITY OF FERROCEN DERIVATIVES WITH EPOXYURETHANE RUBBER

Zhuravleva K.A., Kondakova N.N., Kozlov A.A.*

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

*FCDT "Souz", Moscow region, Dzerzhinck, st. Akademik Zhukov, 42, Russia

The thermodynamic compatibility of ferrocene derivatives of various chemical structures with epoxyurethane polymers PDI-3A and PPG-3A was investigated. It has been established that all ferrocene plasticizers are unlimitedly compatible with PDI-3A, while only DAF-2 is unlimitedly compatible with PPG-3A.

Key words: thermodynamic compatibility, ferrocene derivatives, polymers.

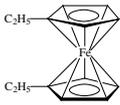
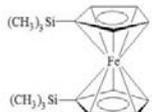
Производные ферроцена используются в составах энергонасыщенных материалов в качестве катализаторов горения. В то же время, благодаря своим физико-химическим свойствам [1], они могут быть хорошими пластификаторами для полимеров, входящих в состав энергонасыщенных материалов

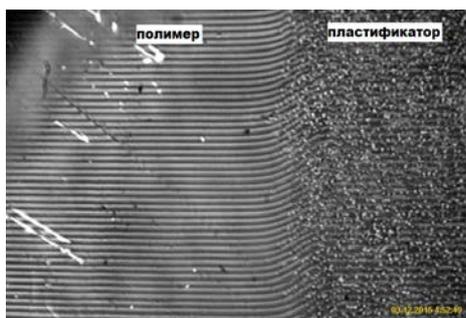
В настоящей работе диффузионным интерференционным микрометодом [2] была исследована термодинамическая совместимость ферроценоносодержащих катализаторов с эпоксиуретановыми полимерами. Объектами исследования были выбраны: 1,1'-бис(триметилсилил)ферроцен (ТМСФ),

диэтилферроцен (ДАФ-2), 1,1'-бис(диметилсилил)ферроцен (ГСФ-олиго), сополимер бутадиена с изопреном с концевыми глицидилуретановыми группами (ПДИ-3А марка Б) и сополимер полипропилена с концевыми глицидилуретановыми группами (ППГ-3А). Исследования проводились при комнатной температуре.

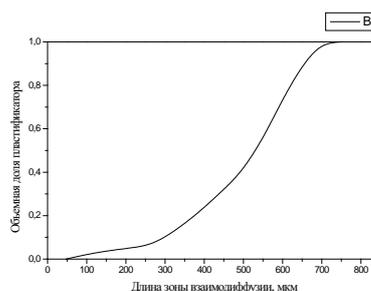
На рисунках 1 и 2 представлены интерферограммы зон взаимодействия и, рассчитанные на их основе, профили распределения концентрации пластификатора по длине зоны взаимодействия для систем ПДИ-3А – ТМСФ и ПДИ-3А – ДАФ-2.

Таблица 1. Характеристики производных ферроцена

Наименование соединения	Формула	Массовая доля железа, %
Диэтилферроцен (ДАФ-2)		23,0
Олигомерный ГСФ (ГСФ-олиго)	Смесь моно- и ди-ГСФ	23,0
1,1'-бис-(триметилсилил)-ферроцен (ТМСФ)		17,57



а)

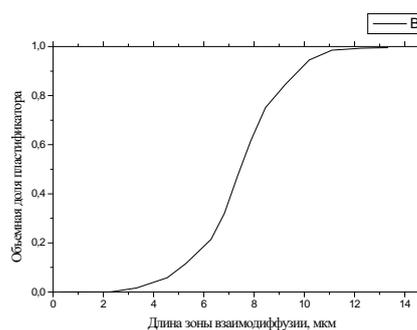


б)

Рисунок 1. Интерферограмма зоны взаимодиффузии (а) и распределение концентрации (б) в зоне взаимодиффузии ПДИ-3А с ТМСФ. Температура 18°C. Время диффузии



а)



б)

Рисунок 2. Интерферограмма зоны взаимодиффузии (а) и распределение концентрации (б) в зоне взаимодиффузии ПДИ-3А с ДАФ-2. Температура 20°C. Время диффузии 24 мин.

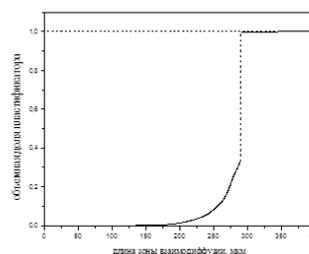
Интерференционные полосы на рисунках 1а и 2а плавно переходят из зоны полимера в зону пластификатора. Это означает, что компоненты этих систем полностью совместимы при комнатной температуре. Аналогичный вид имеют интерферограммы систем: ПДИ-3А – олиго-ГСФ и ППГ-3А – ДАФ-2. Объемная доля пластификатора при этом изменяется от 0 в зоне полимера до 1 в зоне пластификатора. Это позволяет сделать вывод, что производные ферроцена ДАФ-2, ТМСФ и олиго-ГСФ неограниченно совместимы с полимером ПДИ-3А при комнатной температуре. ДАФ-2 неограниченно совместим и с полимером ППГ-3А. Следует отметить, что повышенная вязкость олиго-ГСФ существенно снижает скорость диффузии. Так, при взаимодействии полимера ПДИ-3А с ДАФ-2 время, необходимое для получения

интерферограммы с различимыми полосами, составляет 24 минуты, а при взаимодействии этого полимера с олиго-ГСФ время диффузии составило 284 минуты.

На рисунке 3 представлены интерферограмма зоны взаимодиффузии и профиль распределения концентрации пластификатора для полимера ППГ-3А и ТМСФ. На рисунке 3а зона взаимодиффузии отделена от зоны пластификатора границей, на которой происходит разрыв интерференционных полос, что является характерным для ограниченно совместимой системы. Концентрация пластификатора на фазовой границе соответствует максимально возможному при данной температуре значению. По расчету было определено, что при 20°C предел совместимости ППГ-3А с пластификатором ТМСФ не более 33 об.%.



а)



б)

Рисунок 3. Интерферограмма зоны взаимодиффузии (а) и распределение концентрации (б) в зоне взаимодиффузии ППГ-3А с ТМСФ. Температура 20°C.

Аналогичный вид имеет интерферограмма зоны взаимодействия пластификатора олиго-ГСФ с эластомером ППГ-3А. Для этой системы предел совместимости при температуре 20°C составил 47 об. %.

Полученные данные согласуются с результатами, приведенными в работах [1, 3] для моно-ГСФ.

Таким образом, можно сделать вывод, что производные ферроцена ДАФ-2, ТМСФ и олиго-ГСФ неограниченно совместимы при комнатной температуре (18-20°C) с эпоксиуретановым эластомером ПДИ-3А. В тех же условиях с более полярным эластомером ППГ-3А полностью совместим только ДАФ-2. Предел совместимости ТМСФ и олиго-ГСФ с ППГ-3А составляет 33 об. % и 47 об. % соответственно.

Список литературы

1. Воронина Ю.К., Домбров В.А., Кондакова Н.Н., Лотменцев Ю.М. Термодинамическая совместимость каучуков различной полярности с 1,1-бис(диметилсилил)ферроценом // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2014. - Т. XXVIII. - Вып. №2. - С. 61 - 64
2. Лотменцев Ю.М. Термодинамическая устойчивость пластифицированных полимеров: учеб. пособие/ Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 60с.
3. Кондакова Н.Н., Лотменцев Ю.М., Лыков Н.А. Физико-химические свойства ферроценсодержащих пластификаторов - катализаторов // Успехи в химии и химической технологии. - 2015. - Т. 29. - Вып. №8 (167). - С. 45 – 47.

УДК 678.742.2:621.315.616

Муляшов Н.Д., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Рудаков Г.Ф., Глушкин С.В., Бузлаев А.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СШИТЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ КАБЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

Муляшов Нил Дмитриевич, студент 5 курса инженерного химико-технологического факультета;

Лямкин Дмитрий Иванович, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений инженерного химико-технологического факультета; e-mail: nat.liamkina@yandex.ru;

Рудаков Геннадий Фёдорович, старший преподаватель кафедры химической технологии органических соединений азота;

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

Глушкин Сергей Владимирович, магистр физики, начальник отдела по новой технике и материалам, заведующий лабораторией-ТК;

Бузлаев Анатолий Васильевич, генеральный директор;

АО «Лидер-Компаунд», Саранск, Россия

Жемерикин Александр Николаевич, к.т.н., директор

ООО «Полимер Формация», Москва, Россия

Исследование влияния содержания перекиси дикумила на плотность сетки обычного полиэтилена низкой плотности и линейного полиэтилена низкой плотности. Показано, что для достижения оптимальных значений плотности сетки в линейном полиэтилене низкой плотности содержание перекиси дикумила может быть уменьшено в 4-5 раз по сравнению с полиэтиленом низкой плотности.

Ключевые слова: сшитый полиэтилен, линейный полиэтилен, содержание отвердителя, механические свойства

STUDY POSSIBILITY OF USING LINEAR POLYETHYLENE OF LOW DENSITY FOR THE MANUFACTURE OF CROSSLINKED COMPOSITIONS FOR CABLE TECHNIQUE

Mulyashov N.D., Lyamkin D.I., Zhemerikin A.N., Rudakov G.F.*, Buzlaev A.V.*

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

*Joint-Stock Company «Leader-Compound», Saransk, Russia

Study of the effect of dicumyl peroxide content on the net density of ordinary low density polyethylene and linear low density polyethylene. It is shown that the dicumyl peroxide content can be reduced by 4–5 times in comparison with low density polyethylene to achieve optimal net density values in linear low density polyethylene.

Keywords: cross-linked polyethylene, linear polyethylene, hardener content, mechanical properties

В последние 20 лет появился линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), являющийся одним из самых динамично развивающихся полимеров и составляющим конкуренцию основным маркам ПЭНП [1].

ЛПЭНП – сополимеры этилена с 1-бутеном 1-гексеном, 1-октеном в боковом положении [1]. ЛПЭНП характеризуется лучшими механическими характеристиками, перерабатываемостью, и используется для изготовления пленочных материалов.

В задачу настоящей работы входило исследование возможности замены обычного полиэтилена (ПЭ-108, ПЭ-158) на ЛПЭНП в составе сшитой полиэтиленовой изоляции. Использование кабельной изоляции из сшитого полиэтилена расширяет температурный диапазон эксплуатации до 90-120°C (кратковременно до 250°C), повышает химическую стойкость и стойкость к растрескиванию в агрессивных средах, улучшает механические свойства и увеличивает время надежной работоспособности кабельных изделий до 15-20 лет [2].

Объектами исследования служили:

В качестве инициатора сшивания использовали дикумилпероксид (ПДК) в количестве 0,5-3% масс. Смешение композиций проводили на лопастном смесителе СЛ-4 при 150°C в течение 30 минут. За 10 минут до окончания смешения температуру в смесителе понижали до 120°C и вводили ПДК. Сшивание композиции проводили при 160°C в течение 80 мин.

Для экспресс-контроля степени сшивания ПЭ на базе термомеханического метода исследования использована методика оценки плотности пространственной сетки n_c [3,4]. На основании термомеханических исследований (рис.1) и данных ДСК (рис.2) установлено, что при температуре более 120°C сшитый полиэтилен находится в равновесном высокоэластическом состоянии, в котором кристаллическая структура ПЭ практически разрушена и деформированию образца препятствуют только химические связи сетки.

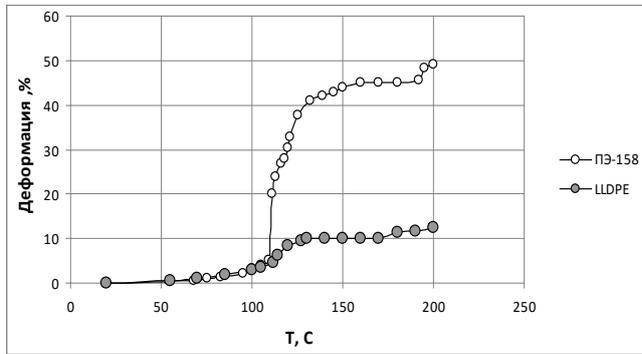


Рис.1. Термомеханические кривые ПЭ-108 и ЛПЭНП сшитых 2% ПДК (0,2 МПа)

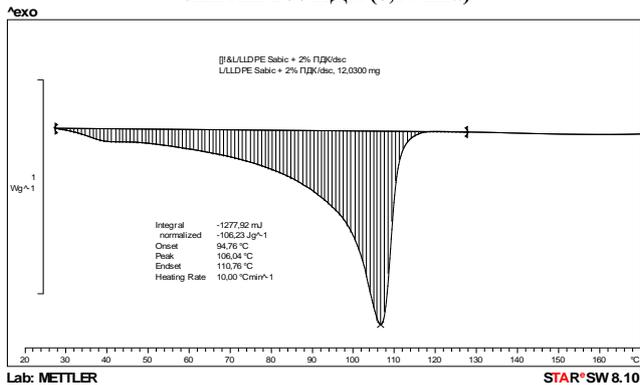


Рис.2. Диаграмма ДСК ЛПЭНП Sabic 318VJ, сшитого 2% ПДК.

Величину плотности сетки ρ_c оценивали на приборе СМПП-РХТУ при $T=130^\circ\text{C}$ в режиме ступенчатого увеличения нагрузки по уравнению высокоэластичности [3-6].

Зависимости плотности сетки от содержания ПДК имеют линейный характер (рис.3).

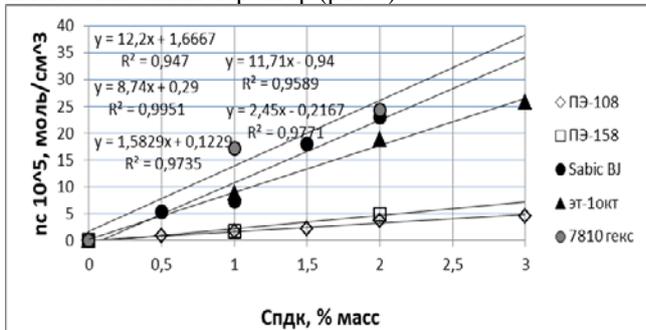


Рис.3. Зависимости плотности сетки от содержания ПДК для ПЭНП и ЛПЭНП.

Угол наклона зависимостей, характеризующий эффективность сшивания полиэтиленов с ПДК, значительно, в 5-6 раз, выше, чем для обычных ПЭНП. Это обусловлено, видимо, наличием двойных связей в боковых заместителях. Как было показано ранее [6], оптимальное значение плотности сетки, обеспечивающее работоспособность изделий кабельной изоляции при повышенных температурах, составляет $(4,5-5) \cdot 10^5$ моль/см³. Для обычных ПЭ такая плотность сетки обеспечивается при 2-3% ПДК. Для ЛПЭНП для достижения этого значения плотности сетки требуется всего 0,3-0,5% ПДК.

Если значения прочности сшитых композиций на основе ПЭНП и ЛПЭНП при 130°C укладываются на единую зависимость от плотности сетки, то разрывная деформация ЛПЭНП при одинаковых значениях плотности сетки в 5-6 раз выше (рис.4 и рис.5).

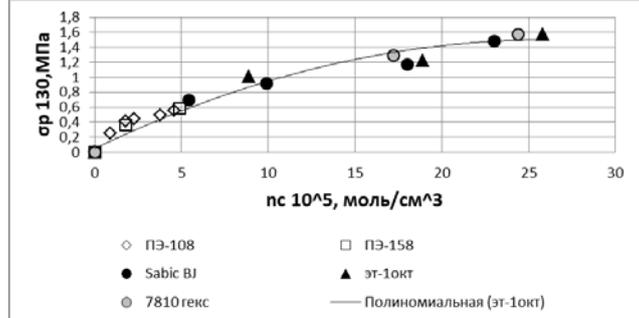


Рис.4. Зависимость прочности от плотности сетки для ПЭНП и ЛПЭНП при 130°C

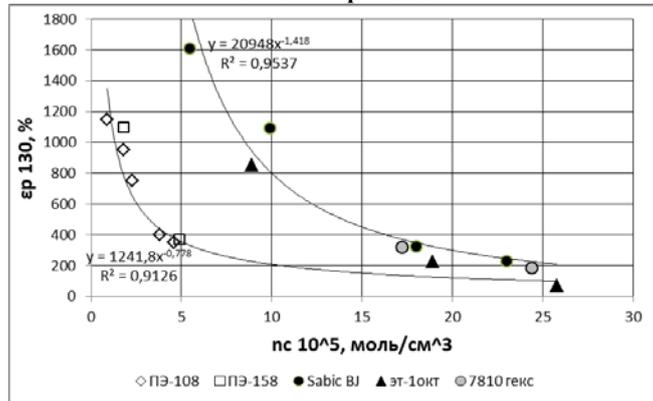


Рис.5. Зависимость разрывной деформации от плотности сетки для ПЭНП и ЛПЭНП при 130°C

Видимо, это связано с меньшей деструкцией основной цепи ЛПЭНП под воздействием перекисных радикалов при сшивании ПДК и сшивкой преимущественно боковых заместителей друг с другом. Таким образом, ЛПЭНП сшивается в присутствии ПДК в 5-6 раз интенсивнее, чем ПЭНП., что позволяет уменьшить содержание ПДК с 2-3 до 0,5%. Это свидетельствует о перспективности замены обычных марок ПЭ на ЛПЭНП в составе сшитой высоковольтной кабельной изоляции.

Список литературы

1. Уайт Дж. Л., Чой Д. Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / пер. с англ. яз. под. ред. Е.С. Цобкалло. — СПб.: Профессия, 2006. — 256 с.
2. Евдокимов Е. И., Кузьмин Ю. Г., Барутенок Р. И. и др. Композиционные материалы на основе сшивающихся полиолефинов. Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1976. 37 с.
3. Лямкин Д. И. Механические свойства полимеров: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2000, 64 с.
4. Боев М. А., Лямкин Д. И., Мисюк К. Г., Скакун Е. В. Термомеханический метод оценки параметров сетки сшитых полимеров. Кабельная техника, 1996, № 10 (248), с. 8-14.
5. Трелоар Л. Физика упругости каучука / пер. с англ. яз. — М.: Издательство, 1953. — 240 с.
6. Лямкин Д. И., Скрозников С. В., Жемерикин А. Н., Кобец А. В., Черкашин П. А., Черепенников С. В. Сравнительная оценка возможности использования показателей геля фракция и плотность сетки для характеристики степени сшивания и эксплуатационных свойств радиационно-сшитого полиэтилена для кабельной изоляции // Пластические массы. — 2012. — №. 3. — С. 14-16.

УДК 547.417, 547.546, 547.793

Ньи Ньи Аунг, Хту Мьат Ко Ко, Веселова Е.В., Юдин Н.В.

СИНТЕЗ 5,6-ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА

Ньи Ньи Аунг, обучающийся кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева,**Хту Мьат Ко Ко**, обучающийся кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева,**Веселова Екатерина Вячеславовна**, ведущий инженер кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail:weska@rambler.ru**Юдин Николай Владимирович**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

*В работе изучен метод получения 5,6-динитробензофуросана (5,6-ДНБФ). При нитровании 3-нитроазидобензола получены 5,6-динитробензофуросан и его изомер 4,7-динитробензофуросан, синтез которого ранее не был описан.***Ключевые слова:** нитрование 3-нитроазидобензола, динитробензофуросаны, энергоемкие соединения.**SYNTHESIS OF 5,6-DINITROBENZOFUROXANE**

Nyi Nyi Aung, Htu Miat Ko Ko, Veselova E.V., Yudin N.V.

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

*A method for the preparation of 5,6-dinitrobenzofuroxane (5,6-DNBF) was studied. Nitration of 3-nitroazidobenzene gave 5,6-dinitrobenzofuroxane and its isomer 4,7-dinitrobenzofuroxane, a synthesis of which had not previously been described.***Keywords:** nitration of 3-nitroazidobenzene, dinitrobenzofuroxane, energy-intensive compounds.

Полиазотистые гетероциклы, содержащие в молекуле эксплозифорные группы, в последнее время вызывают все больший интерес в качестве энергоемких соединений. Среди производных бензофуросана хорошо известны такие энергоемкие соединения как 4,6-динитробензофуросан (4,6-ДНБФ) и его соли, 5,7-диамино-4,6-динитробензофуросана (CL-14), аминонитробензодифуросан (CL-18) и бензотрифуроксан (БТФ) [1-5]. Кроме того, нитропроизводные бензофуросанов интересны и как биологически активные соединения, так как проявляют антимикробную, фунгицидную, инсектицидную активность и другие свойства [6, 7].

4,6-динитробензофуросан образует стабильные комплексы с органическими и неорганическими основаниями. Некоторые из них являются взрывчатыми веществами и обладают высокой чувствительностью к механическим воздействиям. Так, например, калиевая соль 4,6-динитробензофуросана является экологически чистым ИВВ и может быть альтернативой гремучей ртути и азиду свинца [1]. В отличие от 4,6-изомера, 5,6-динитробензофуросан (5,6-ДНБФ) не образует комплексов с основаниями, зато легко вступает с ними в реакции нуклеофильного замещения одной из нитрогрупп, образуя азидо- и аминопроизводные нитробензофуросана [1], что делает его пригодным для функционализации объектом.

Введение нитрогрупп в бензофуросановый цикл возможно прямым нитрованием бензофуросана, при этом нитрогруппы вступают в положения 4 и 6 ароматического ядра [1a]. Исходный бензофуросан получают окислением орто-нитроанилина под действием гипохлорита натрия в среде изопропилового спирта. В работе [8] было изучено нитрование бензофуросана и его моонитропроизводных в различных нитрующих смесях и показано, что при нитровании бензофуросана в серно-азотной кислотной смеси при комнатной температуре образуется смесь 4-нитро- и 6-нитробензофуросана в соотношении 80:20 (схема 1), выход которой составляет 90%. При дальнейшем нитровании смеси моонитробензофуросанов получают 4,6-ДНБФ, содержащий до 5 % примеси 5,6-ДНБФ. Для получения чистого 4,6-динитроизомера необходима очистка ДНБФ-сырца перекристаллизацией.

Нитрование чистого 4-нитробензофуросана (схема 2) серно-азотными кислотными смесями приводит к одному продукту, 4,6-ДНБФ, с высоким (до 85%) выходом и чистотой более 97%. Нитрование 6-нитробензофуросана (схема 3) приводит к образованию ряда соединений, в том числе 4,6-ДНБФ с выходом не более 55%, 5,6-ДНБФ, содержание которого может достигать 30–50%, и продуктов распада фуросанового цикла [8]



Схема 1. – Нитрование бензофуросана

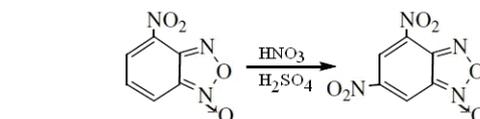


Схема 2. – Нитрование 4-нитробензофуросана

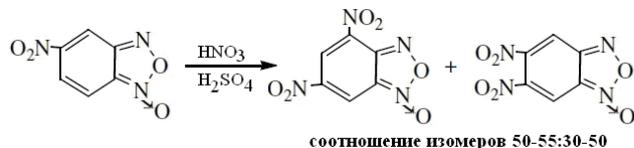


Схема 3. – Нитрование 6-нитробензофуросана

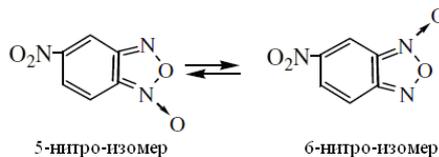


Схема 4. – Таутомерия нитробензофуросана

5,6-ДНБФ впервые описан одновременно с 4,6-ДНБФ, еще в 1899 году [9], и находит применение в органическом синтезе, но все еще недостаточно исследован. Это объясняется отсутствием удобного метода его синтеза. Дрост [9] сообщил о получении 5,6-ДНБФ при нитровании 5-нитробензофуросана (5-НБФ) в концентрированной азотной кислоте. Однако в работе Бейли и Кейса [10] это утверждение было опровергнуто, а продуктом нитрования 5-НБФ был указан 4,6-ДНБФ, выход сырья составил 50%, а чистого продукта после перекристаллизации – 30%. Чистые изомеры динитробензофуросана имеют близкие т.пл. – 172°C для 4,6-ДНБФ и 177°C для 5,6-ДНБФ [10], что и привело к заблуждению. Получение 4,6-динитросоединения из 5-НБФ вполне

объяснимо, если вспомнить о таутомерии нитробензофуросанов, вследствие которой 5-НБФ легко превращается в 6-изомер [1] (схема 4).

Таким образом, единственным методом получения 5,6-динитробензофуросана до сих пор остается метод Бейли и Кейса [10], модификацией которого является описанный в работе Сарлаускаса и сотр. [11] синтез 5,6-ДНБФ, представляющий собой последовательность трех стадий (схема 5). Суммарный выход 5,6-ДНБФ по трем стадиям (в пересчете на исходный мета-нитроанилин) составляет 57-58%, что немного меньше суммарного выхода 4,6-ДНБФ по двум стадиям (в пересчете на исходный орто-нитроанилин), в среднем не превышающего 60-65% [8].

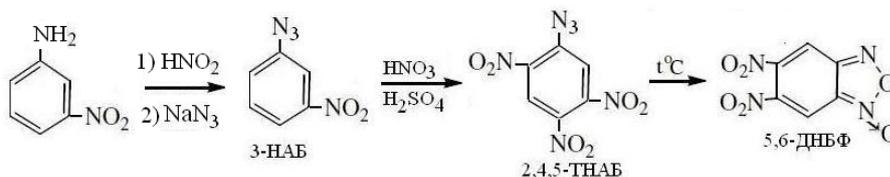


Схема 5. – Получение 5,6-динитробензофуросана



Схема 6. – Образование 4-метокси-5-нитробензофуросана

Взяв за основу модифицированный Сарлаускасом метод получения 5,6-ДНБФ, мы провели две стадии из трех. Первая стадия синтеза 5,6-ДНБФ – получение 3-нитроазидобензола при диазотировании мета-нитроанилина нитритом натрия в смеси серной и уксусной кислот и действии азидов натрия на образовавшуюся соль диазония (реакция Зандмейера). 3-Нитроазидобензол (НАБ) мы получали стабильно и с высоким выходом (94-96%), продукт хроматографически чистый, его можно использовать на следующей стадии без дополнительной очистки.

Вторая стадия синтеза 5,6-ДНБФ – нитрование 3-нитроазидобензола до тринитроазидобензола. Согласно литературным методикам, нитрование 3-нитроазидобензола проводят в серно-азотных кислотных смесях с большим избытком азотной кислоты при охлаждении до 0-5°C [10,11]. Мы проводили нитрование НАБ при температуре 20-

25°C при разных модулях по серной и азотной кислоте и получали смесь 3 продуктов. После разделения смеси на хроматографической колонке и анализа продуктов, по данным спектров (табл. 1) мы установили, что два продукта – это 5,6-динитробензофуросан и его изомер, 4,7-динитробензофуросан, синтез и свойства которого ранее не были описаны. Третьим продуктом является промежуточный 2,4,5-тринитроазидобензол, который исчезает при нагревании смеси в среде уксусной кислоты, то есть в условиях термоциклизации орто-нитроазидобензолов, превращаясь в 5,6-динитробензофуросан.

Попытка перекристаллизации смеси из кипящего метанола, привела к появлению нового соединения – 4-метокси-5-нитробензофуросана (4-МеО-5-НБФ), образующегося из 4,7-ДНБФ при

замещении одной нитрогруппы на метокси-группу (схема 6).

Для изомеров динитробензофуоксана характерно отсутствие в ИК-спектре сигналов азидогруппы в области 2100 см^{-1} и наличие сигналов нитрогрупп в области 1533 и $1345\text{-}1355\text{ см}^{-1}$.

В ПМР спектре 5,6-ДНБФ, снятом в дейтерированном хлороформе, есть один сигнал – синглет в области 8,24 м.д., что соответствует двум протонам, расположенным одинаково относительно нитрогрупп и фуоксанового кольца. Спектр соответствует литературным данным [11]. ПМР-спектр 4,7-ДНБФ в CDCl_3 дает также один сигнал – синглет на 8,60 м.д.

Масс-спектры изомеров показали наличие полос с массами m/z 226 и 227, что характерно и для 4,6-ДНБФ.

Рассмотрим схему образования азидов и динитробензофуоксанов при нитровании нитроазидобензола (схема 7). При введении второй нитрогруппы образуются три изомера динитроазидов, которые затем дают в общем три изомера тринитроазидов. Эти азиды могут превратиться в 5,6-, 4,7- и 4,5- и 6,7-изомеры динитробензофуоксана. Три последних связаны между собой за счет таутомерии бензофуоксанов и перегруппировки Боултона-Катрицкого [1]. Таким образом, основными продуктами этой реакции могут быть 4,7-ДНБФ и его таутомерные формы и 5,6-ДНБФ, который таутомерных форм не образует.

Таблица 1. – ИК-, ПМР и ЖХ-МС спектры полученных бензофуоксанов

Соединение	ИК (KBr), см^{-1}	ПМР, м.д. (CDCl_3)	ЖХ-МС		
			RT, мин	m/z (I, %)	Ион
5,6-ДНБФ (M=226)	3097 (CHар), 1625 (C-Cар), 1533,1353 (NO2)	8.24 (с, 2H)	5,16	(-) 227 (100) (+) 226 (100)	[M+1] [M]
4,7-ДНБФ (M=226)	3094 (CHар), 1600 (C-Cар), 1533,1346 (NO2)	8.60 (с, 2H)	6,91	(-) 227 (100) (+) 226 (100)	[M+1] [M]
4,6-ДНБФ (M=226)	3079 (CHар), 1615 (C-Cар), 1562,1541 (NO2), 1344, 1329 (NO2)	9.17 (д, 1H, H ⁶) 8.87 (д, 1H, H ⁷), $J_{(6-7)} = 1,8$ Гц	6,40	(-) 227 (100) (+) 226 (100)	[M+1] [M]
4-МеО-5-НБФ (M=211)	3075 (CHар), 2920 (CH ₃) 1625 (C-Cар), 1552,1308 (NO2)	8.40(д, 1H, H ⁶) 6.40(д, 1H, H ⁷) $J_{(6-7)} = 8,3$ Гц 4.14 (т, 3H, CH ₃ O)	4,41	(-) 212 (100) 196 (30)	[M+1] [M-16]

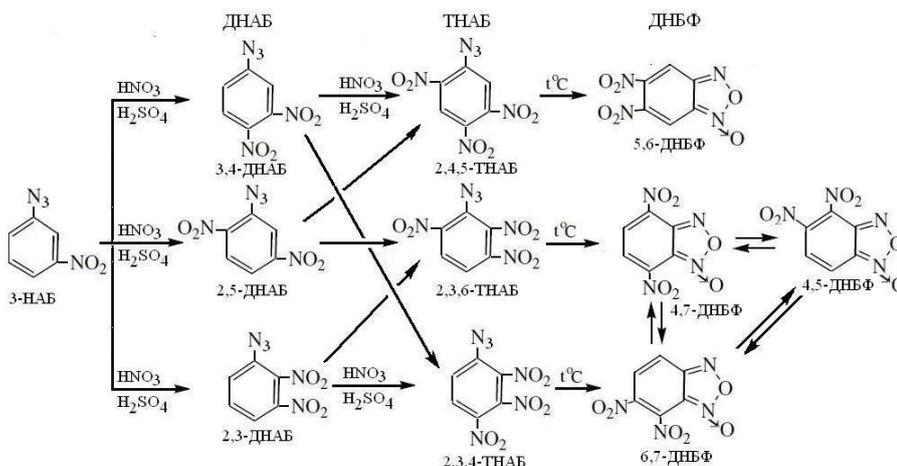


Схема 7. – Образование азидов и динитробензофуоксанов при нитровании 3-нитроазидобензола

Надо отметить также, что образования 4,6-динитроизомера ДНБФ в смесях при проведении экспериментов не наблюдалось. Это важно для установления последовательности образования продуктов реакции. Если бы на стадии образования динитроазидобензолов уже проходила их циклизация в бензофуоксан, то 2,3- и 2,5-динитроазидобензолы образовали бы 4-нитро- и 5-нитро-бензофуоксан соответственно (схема 8).

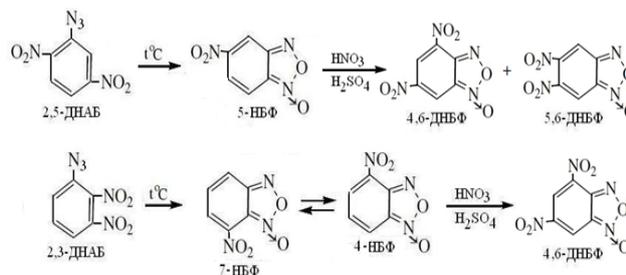


Схема 8. – Образование динитробензофуоксанов при термоциклизации динитроазидобензолов

Но, как уже было сказано выше, при нитровании 4-нитробензофураксана образуется чистый 4,6-ДНБФ, а нитрование 5-нитробензофураксана дает смесь 4,6- и 5,6-динитроизомеров. В таком случае в смеси можно было бы обнаружить промежуточные мононитробензофураксаны, а содержание 4,6-ДНБФ в смеси было бы тем более заметным. Но этого не происходит.

Экспериментальная часть

Для синтезов использовали товарный метанитроанилин квалификации «ч». Синтез 4,6- и 5,6-ДНБФ проводили по известным методикам [1, 8, 11]. Строение исходных и полученных соединений установлено методами ИК, ЯМР и масс-спектрологии.

Анализ методом жидкостной хроматографии и масс-спектрологии осуществлялся на приборе LCQ Fleet фирмы Thermo Finnigan (США) на колонке Waters XTerra MSC18 3.5 μm 2.1x30 mm. Пробу для анализа готовили растворением навески массой 1-3 мг в 1 мл ацетонитрила, полученный таким образом раствор элюировали при 25°C со скоростью 1,5 мл/мин системой ацетонитрил-вода градиентным способом. Детектирование осуществлялось при помощи диодной матрицы (PDA) в диапазоне длин волн 190-800 нм. Масс-спектральные характеристики получены методом ESI с регистрацией как положительных, так и отрицательных ионов.

Заключение

Изучено нитрование 3-нитроазидобензола. Показано, что при нитровании 3-нитроазидобензола в смеси серной и азотной кислот при 20-25°C образуются 5,6- и 4,7-динитробензофураксаны. 4,6-динитробензофураксан в этих условиях не образуется. Нитрогруппа в 4,7-динитробензофураксане еще более подвижна, чем в 5,6-изомере, и при кипячении в метаноле замещается на метокси-группу с образованием 4-метокси-5-нитробензофураксана.

Список литературы

1. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фураксанов: Строение и синтез. Кн. 1 / М.: Наука, 1996.–383 с.
2. Шарнин Г.П. Химия энергоемких соединений. Кн.

2. N-, O-нитро-соединения, фураксаны, фуразаны, азиды, диазосоединения: учеб. пособие / Г. П. Шарнин, И.В. Фаляхов, Л.М. Юсупова, О.А. Ларионова, Р.З. Гильманов. – Казань: КНИТУ, 2011. – 376 с.
3. Norris W. P., Spear R.I., Read R.W., Explosive Meisenheimer Complexes Formed by Addition of Nucleophilic Reagents to 4,6-Dinitrofurazan 1-Oxide // Aust. J. Chem. – 1983. – V. 36(2). – P. 297-309.
4. Mehilal, Sikder A.K., Pawar S., Sikder N. Synthesis, characterisation, thermal and explosive properties of 4,6-dinitrobenzofuroxan salts // J. Hazard. Mater. – 2002. – A90. – P. 221-227.
5. Mehilal, Sikder A.K. Sinha R.K., Gandhe B.R. Cost-effective synthesis of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (CL-14) and its evaluation in plastic bonded explosives // J. Hazard. Mater. – 2003. – V.102(2). – P. 137-145.
6. Спатлова Л.В., Юсупова Л.М., Бикмухаметова З.Н. Синтез и изучение биологической активности аминоксидов в ряду 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофураксана // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2017. – № 1. – С. 116-118.
7. Madana C., Di Stilo A., Visentin S., Fruttero R., Gasko A., Chigo D., Bosia A. NO donor and biological properties of different benzofuroxans // Pharm. Res. – 1999. – V. 16(6). – P. 956-960.
8. Zbarsky V.L., Stepashkow D.M., Yudin N.V. Synthesis of 4,6-dinitrobenzofuroxan. //New trends in research of energetic materials. Proceedings of the 7th Seminar. – 2004. – С. 704-707.
9. Drost P. Ueber Nitroderivate des o-Dinitrosobenzols // Eur. J. Org. Chem. – 1899. – V. 307(1-2). – P.49-69.
10. Bailey A.S., Case J.R. 4,6-dinitrobenzofuroxan, nitrobenzodifuroxan and benzotrifuroxan: A new series of complex-forming reagents for aromatic hydrocarbons //Tetrahedron. – 1958. – V. 3(2). – P. 113-131.
11. Šarlauskas J., Anusevičius Z., Misiunas A. Benzofuroxan (Benzo[1,2-c]1,2,5-oxadiazole N-oxide) derivatives as potential energetic materials. //Central Eur. J. Energ. Mater. – 2012. – V. 9(4). – P. 365-386.

УДК 662.352:662.311.11

Рукина А.М., Сизов В.А., Денисюк А.П.

ВЛИЯНИЕ МАЛОТОКСИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ НИЗКОКАЛОРИЙНОГО ТОПЛИВА**Рукина Александра Максимовна**, студентка 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: alexandra.rukina@gmail.com;**Сизов Владимир Александрович**, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;**Денисюк Анатолий Петрович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

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

Известно, что различные соединения свинца эффективны в качестве катализаторов скорости горения порохов и ТРТ, однако эти соединения токсичны. Задача заключается в замене в составе твердого ракетного топлива соединений свинца нетоксичными соединениями. В качестве альтернативы предложен салицилат висмута, т.к. висмут считается одним из наименее токсичных тяжелых металлов. Ранее было показано, что действие соединений висмута в качестве катализирующих добавок усиливается при добавлении сажи и соединений меди, т.е. по своему каталитическому действию равноценны соединениям свинца. Предполагается, что соединения кобальта могут выступать в роли парного к висмутосодержащему катализатору. Исследовано индивидуальное и совместное влияние малотоксичных висмут- и кобальтсодержащих катализаторов в количестве 3% на скорость горения низкокалорийного топлива в интервале давления 1-12 МПа в сочетании с 1,5% углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: баллистичное твердое ракетное топливо, малотоксичные катализаторы горения, скорость горения.

NONTOXIC BURNING RATE MODIFIERS INFLUENCE ON THE COMBUSTION PROPERTIES OF THE LOW-CALORIE PROPELLANT

Rukina A.M., Sizov V.A., Denisjuk A.P.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Various lead compounds are known to be effective in the function of modifying the ballistic properties of solid propellants, but these compounds are toxic. The problem is to replace these lead compounds in solid propellants with nontoxic compounds. Bismuth salicylate has been evaluated as lead alternative in a propellant formulation, because bismuth is considered less toxic of the heavy metals. It has been shown that the effect of bismuth compounds as catalysts is enhanced by the addition of carbon black and copper compounds, i.e. they are equivalent in their catalytic action to lead compounds. Cobalt compounds is suggested to act as a pairwise catalyst for the bismuth-containing catalyst. The individual and joint effects of nontoxic bismuth- and cobalt-containing catalysts in amount of 3% on the burning rate of low-calorie propellants in the pressure range $p = 1-12$ MPa and in the presence of 1.5% carbon nanotubes were investigated.

Keywords: double-base propellant, nontoxic burning rate modifiers, burning rate

Для регулирования скорости горения баллистичных топлив и снижения зависимости скорости горения от давления и начальной температуры применяют различные катализаторы горения. Одними из наиболее эффективных катализаторов являются соединения свинца, меди и никеля. Однако, эти соединения, особенно соединения свинца, являются экологически вредными. Поэтому актуальной задачей является поиск эффективной экологически безопасной замены применяемых катализаторов. В [2-3] в качестве замены свинца было предложено использовать соединения висмута, такие как Bi_2O_4 , Bi_2O_5 и $\text{Bi}(\text{OH})_3$, действие которых близко к действию свинецсодержащих катализаторов.

Рассмотрим предельно допустимые концентрации соединений металлов в воздухе рабочей зоны (ПДК_{рз}), а также среднесуточные концентрации в воздухе населенных пунктов (ПДК_{сс}). Токсичность катализаторов необходимо рассматривать с двух сторон: какое действие

катализаторы оказывают на здоровье работников предприятия, а также какое действие оказывают продукты их горения на атмосферу в местах жительства людей. Были выбраны висмут и кобальт, а также, для сравнения, медь, никель и свинец, соединения которых хорошо изучены в качестве катализаторов горения топлив [4-5]. В [6] показано, что эффективными катализаторами горения низкокалорийных топлив являются соли салициловой кислоты, такие как салицилат меди (СМ) и никеля (СН). В [7] предложено использовать салицилат висмута, как катализатор горения баллистичных топлив. Значения ПДК для салицилатов переходных металлов отсутствуют. Однако, термодинамические расчеты показали, что в составе продуктов горения топлив с катализаторами (салицилатами) образуется металл (висмут, медь, никель и т.п.).

Стандарт для воздуха рабочей зоны [8] показывают, что соединения висмута существенно менее токсичны по сравнению с соединениями

свинца и никеля – в 50 и 10 раз, соответственно. Сравнение металлов в качестве потенциальных продуктов сгорания топлива в соответствии со стандартом [9] показало, что наименее токсичным

по отношению к среде и человеку оказался висмут с наименьшим классом опасности. Значения ПДК приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Предельно допустимые концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе рабочей зоны и населенных мест

Наименование вещества	ПДК _{рз} , мг/м ³	ПДК _{сс} , мг/м ³	Класс опасности	Особенности действия на организм
Вi и его соединения	0,5	0,05	3	-
Со и его соединения	0,05/0,01	0,0004	2	Способны вызывать аллергические заболевания в производственных условиях
Си и ее соединения	0,5	0,002	2	-
Ни и его соединения	0,05	0,001	2	Канцерогены; способны вызывать аллергические заболевания в производственных условиях
Pb и его соединения	0,01/0,005	0,0003	1	Канцерогены

В ходе данной работы был синтезирован основной салицилат висмута (СВ) по методике, описанной в [10]. В 100 мл дистиллированной воды добавили последовательно при перемешивании 3,33 г салициловой кислоты, 6,94 г висмута нитрата основного, нагревали смесь до температуры 70°C и перемешивали в течение 2 ч. Раствор отделили от осадка с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера, промыли осадок 500 мл дистиллированной воды при температуре 60°C до нейтральной среды. Висмут салициловокислый основной высушили при 90°C. Получили 7,6 г висмута салициловокислого основного, выход составил 93,9%. Синтез основного салицилата кобальта (СК) аналогичен способу получения основного салицилата висмута.

Испытания проводились на низкокалорийном топливе ($Q_{ж} = 2180$ кДж/кг) состава: 57% нитроцеллюлозы (12% N), 14% нитроглицерина, 19,5% динитротолуола, 6,5% дибутилфталата, 2% централита №2 и 1% индустриального масла. Скорость горения определяли на бронированных образцах топлива диаметром 7 мм и высотой 15-20 мм в приборе постоянного давления (ППД) в атмосфере азота. Эффективность действия катализаторов оценивали величиной $Z = U_k/U_0$, где U_k и U_0 - скорость горения образца топлива с катализатором и без него, соответственно.

Катализатор вводился в количестве 3% в сочетании с 1,5% углеродных нанотрубок марки «Таунит-МД» (Т-МД) сверх 100%. Наибольшее влияние на скорость горения оказывает СН, увеличивая скорость горения в 6,3 и 3,6 раза при давлении 2 и 10 МПа, соответственно. СК эффективнее СМ и СВ, 3% СВ дает результаты достаточно близкие к результатам 3% СМ. Отметим, что составы с 3% СК и СВ в сочетании с Т-МД имеют более высокую зависимость скорости горения от давления - $\nu = 0,63$ (СВ) и $0,68$ (СК), чем составы со штатными салицилатами меди и никеля - $\nu = 0,52-0,54$.

Как было отмечено выше, наименее токсичным из изученных металлов является висмут, поэтому в следующей серии опытов рассмотрено комбинированное влияние салицилата висмута с другими салицилатами в соотношении 2:1 в сочетании с 1,5% Т-МД (табл. 3).

Наибольшая эффективность действия комбинированного катализатора достигается при совместном влиянии висмута с кобальтом, при 2 МПа $Z = 4,6$ и при 10 МПа - 2,2. Значение ν снижается от 0,86 до 0,41.

Было изучено влияние соотношения между СВ и СК при суммарном количестве катализатора 3% в сочетании с 1,5% Т-МД (рис. 1а-в, табл. 4)

Таблица 2 - Параметры горения топлива с 3% различных катализаторов горения в сочетании с Т-МД

Катализатор	Закон скорости горения $U = Bv^\nu$			U_2 , мм/с	Z_2	U_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	ν	Δp , МПа				
Без катализатора	0,82	0,86	1-12	1,5	-	5,9	-
3% СВ + 1,5% Т-МД	1,72	0,63	1-12	2,7	1,8	7,3	1,2
3% СМ + 1,5% Т-МД	2,19	0,52	1-12	3,1	2,1	7,3	1,2
3% СК + 1,5% Т-МД	2,21	0,68	1-12	3,7	2,4	10,6	1,8
3% СН + 1,5% Т-МД	6,43	0,54	1-8	9,4	6,3	21,6	3,6
	11,05	0,29	8-12				

Таблица 3 - Параметры горения топлива с 2% салицилата висмута (СВ) и 1% различных дополнительных катализаторов в сочетании с добавкой Т-МД

Катализатор	Закон скорости горения $U = Bv^\nu$			U_2 , мм/с	Z_2	U_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	ν	Δp , МПа				
2% СВ + 1% СМ + 1,5% Т-МД	1,71	0,58	1-12	2,6	1,7	6,5	1,1
2% СВ + 1% СН + 1,5% Т-МД	2,84	0,54	1-12	4,1	2,8	9,9	1,7
2% СВ + 1% СК + 1,5% Т-МД	5,20	0,41	1-12	6,9	4,6	13,4	2,3

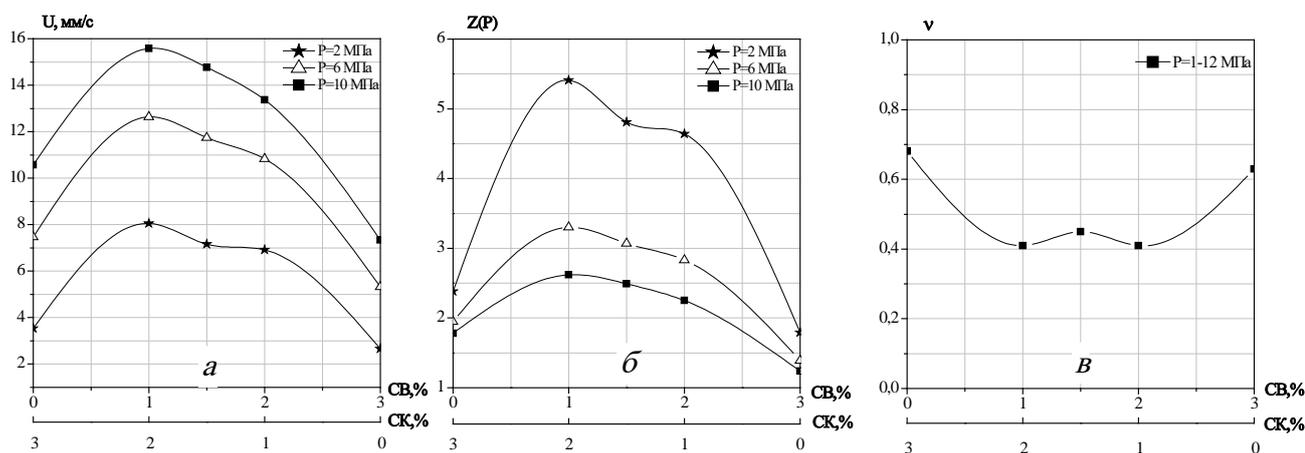


Рисунок 1. – Зависимости скорости горения (а), эффективности действия (б), и v (в) от соотношения СВ/СК для образцов топлива с 3% катализатора в сочетании 1,5% Т-МД

Таблица 4 - Параметры горения топлива с различным соотношением СВ и СК в сочетании с Т-МД

Катализатор	Закон скорости горения $U=Vr^v$			U_2 , мм/с	Z_2	U_{10} , мм/с	Z_{10}
	V	v					
Без катализатора	0,82	0,86	-	1,5	-	5,9	-
3% СК + 1,5% Т-МД	2,21	0,68	2,4	3,5	2,4	10,6	1,8
2% СК + 1% СВ + 1,5% Т-МД	6,06	0,41	5,4	8,1	5,4	15,6	2,6
1,5% СК + 1,5% СВ + 1,5% Т-МД	5,24	0,45	4,8	7,2	4,8	14,8	2,5
2% СВ + 1% СК + 1,5% Т-МД	5,20	0,41	4,6	6,9	4,6	13,4	2,3
3% СВ + 1,5% Т-МД	1,72	0,63	1,8	2,7	1,8	7,3	1,2

Видно, что наибольшая эффективность достигается при соотношении СВ/СК = 1:2, при 2 МПа $Z = 5,4$: и при 10 МПа – 2,6. Отметим, что составы с комбинированным катализатором при соотношении СВ/СК = 1:2, 1:1 и 2:1 снижают v от 0,86 до 0,41-0,45.

Таким образом, соединения висмута и кобальта в сочетании с углеродными нанотрубками могут быть перспективной заменой экологически вредных катализаторов, поскольку аддитивное токсическое воздействие на окружающую среду продуктов сгорания висмут- и кобальтсодержащих соединений может быть меньше, чем воздействие никелевых, свинцовых и свинцово-медных катализаторов. В дальнейшем целесообразно изучить также их влияние на скорость горения средне- и высококалорийных топлив.

Список литературы

1. Pat. US5639987A, 1997.06.17. Compositions modifying ballistic properties and propellants containing such composition // Patent US5639987A. 1997. Societe Nationale des Poudres et Explosifs, Paris, France / Gerard Berteleau, Gilles Fonblanc, Yves Longevialle, Mauricette Rat.
2. Pat. US5652409A, 1997.07.29. Bismuth and copper ballistic modifiers for double base propellants // Patent US5652409A. 1997. The United States of America as represented by the Secretary of the Navy, Washington, D.C. / Stephen B. Thompson, John L. Goodwin, Albert T. Camp.
3. Денисюк А. П., Демидова Л. А., Шепелев Ю.

Г. и др. Высокоэффективные малотоксичные катализаторы горения баллистических порохов // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 6. С. 72–79.

4. Сизов В.А., Демидова Л.А., Денисюк А.П., Механизм влияния катализаторов при горении низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии – 2015 – Т. XXIX. - №8. – С.16-20.

5. Денисюк А.П., Демидова Л.А. Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллистических порохов // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т.40. - №3. – С.69-76.

6. Киричко В.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. №8. – С.16-20.

7. Talawar MB, Sivabalan R, Mukundan T, Muthurajan H, Sikder AK, Gandhe BR, Subhananda Rao A (2009) Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs). J Hazard Mater 161:589–607.

8. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Санэпидслужба, 2003. 161 с.

9. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. — М., 2003.

10. Патент РФ № 2377184, 27.12.2009. Способ получения висмута салицилово-кислого основного // Патент России № 2377184. 2009. Бюл. № 36 / Юхин Ю.М., Тимакова Е.В., Даминова Т.В., Удалова Т.А.

УДК 544.452, 544.43

Смирнова А. Д., Синдицкий В. П., Филатов С.А., Александрова Н. С., Шереметев А.Б.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ 4,6,8-ТРИНИТРО-4,5,7,8-ТЕТРАГИДРО-6Н-ФУРАЗАНО-[3,4-f]-1,3,5-ТРИАЗЕПИНА

Смирнова Анастасия Дмитриевна, аспирантка I курса кафедры Химии и технологии органических соединений азота;

Синдицкий Валерий Петрович, д.х.н., декан ИХТ факультета, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: vps@muctr.ru;

Филатов Сергей Анатольевич, м.н.с. кафедры Химии и технологии органических соединений азота.

Александрова Наталья Степановна, научный сотрудник ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

Шереметев Алексей Борисович д.х.н., ведущий научный сотрудник ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Проведено исследование термической стабильности и закономерностей горения 4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидро-6н-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепина. Оказалось, что объединение стабильных фуразанового и нитраминного циклов приводят к значительному падению термической стабильности, что обусловлено увеличением напряжения в семичленном цикле и ослабления связи N-NO₂.

Ключевые слова: термическое разложение, 4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидро-6н-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепин, горение.

THERMAL DECOMPOSITION AND COMBUSTION BEHAVIOR 4,6,8-TRINITRO-4,5,7,8-TETRAHYDRO-6H-FURAZAN-[3,4-F]-1,3,5- TRIAZEPINE

Smirnova Anastasia Dmitrievna, Sinditskii Valery Petrovich, Filatov Sergey Anatolyevich, Sheremetev Alexey Borisovich, Aleksandrova Natalia Stepanovna

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

The thermal stability and combustion behavior of 4,6,8-trinitro-4,5,7,8-tetrahydro-6h-furazane-[3,4-f]-1,3,5-triazepine was studied. It turned out that that the combination of stable furazan and nitramine cycles leads to a significant drop in thermal stability, that is determined by seven member cycle strain increase and bond N-NO₂ weakening.

Key words: thermal decomposition, 4,6,8-trinitro-4,5,7,8-tetrahydro-6h-furazane-[3,4-f]-1,3,5-triazepine, combustion

В настоящее время во всем мире проявляется большой интерес к синтезу гибридных соединений, содержащих в своем составе различные гетероциклические системы. Исследователи считают, что объединение различных гетероциклических фрагментов в одном соединении может привести к появлению новых свойств [1]. Так, например, объединение в одном соединении нитропиразольного кольца с N-тетразолом привело к созданию быстрогорящих веществ, не содержащих металлов [2].

Одним из основных классов энергонасыщенных соединений является класс циклических нитраминов [3]. Хорошо известно, что их энтальпия образования и плотность обычно выше, чем у их карбоциклических аналогов. Благодаря энергетическим свойствам представители этого класса, например, гексагидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазин (RDX) и 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразациклооктан (HMX) находят широкое применение. В ряду производных эндотермического гетероцикла фуразана также найдено много

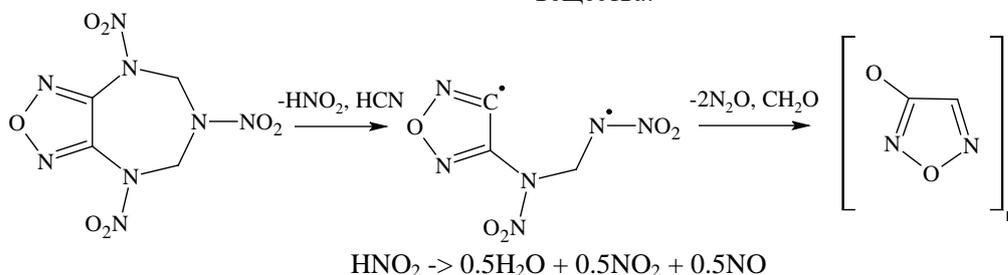
перспективных энергетических материалов. Очевидно, что на основе объединения двух гетероциклических систем возможно создание новых перспективных соединений. Ранее был получен ряд соединений, содержащих в своем составе циклический нитрамин и фуразановый фрагмент, в частности 4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидро-6н-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепин (FRDX) [4-6] (Рис.1).

Соединение FRDX обладает высокой плотностью 1.892 г/см³ [5] и положительной энтальпией образования 104 ккал/моль [5], что обеспечивает высокие расчётные параметры: скорость детонации 9.17 км/с и давление детонации 40.6 ГПа. Приведенные в работе [6] скорость и давление детонации рассчитаны с использованием завышенной плотности и энтальпии образования. Несмотря на хорошую термическую стабильность как циклических нитраминов, так и производных фуразана [7], их объединение в одном соединении привело к падению стабильности. Детального исследования термической стабильности FRDX не

проводилось и причина падения стабильности совершенно не ясна.

Исследуемое вещество было получено по методике [5] и было хроматографически чистым. Согласно рентгеноструктурному анализу [5] молекула FRDX не линейна: фуразановый фрагмент молекулы плоский, а семичленный N-нитрозамещенный фрагмент имеет конформацию кресла, так же как близкий аналог гексоген (RDX). Однако полуэмпирический расчет в программе HyperChem показывает, что структура FRDX значительно более напряжена, что приводит к увеличению связи N-NO₂ сопряженных с фуразановым циклом нитраминных групп.

Дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) проводили в диапазоне температур 30–400 °С с помощью термического анализатора DSC 822e Mettler Toledo или микрокалориметра DTAS-1300 при различных скоростях нагрева и массе навесок 1-3 мг. Соединение FRDX не плавится до разложения. Тепловой эффект в области 150-190 °С составляет 1982 Дж/г (474 кал/г или 126 ккал/моль). Методом Киссинджера [8] по максимуму тепловыделения при разных скоростях нагрева в предположении, что реакция протекает по 1 порядку были рассчитаны константы скорости FRDX, которые в координатах $\ln k - 1/T$ описываются уравнением: $k(\text{с}^{-1}) = 1.5 \cdot 10^{20} \cdot \exp(-22235/T)$. Энергия активации реакции разложения составила 44.2 ккал/моль. Согласно термогравиметрическому анализу (ТГА), при разложении происходит потеря ~67% массы навески вещества. При дальнейшем нагревании



Количество газообразных продуктов (5.5 молей, 69% от массы вещества) соответствует данным манометрии и согласуется с потерей массы в эксперименте ТГА.

Исследования горения FRDX проводились в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 литра в интервале давлений 0.1 – 7.1 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования 1.67 г/см³ (0.88 от максимальной теоретической плотности). В интервале давлений 0.1-5.1 МПа вещество горит послойно ($u, \text{мм/с} = 5.57 \cdot P^{0.81}$), при давлении выше 6 МПа наблюдается воспламенение по всему объёму заряда. Скорость горения FRDX практически в 2 раза превосходит скорость горения нитрамина RDX (Рис. 2) и согласно уравнению при 10 МПа составляет 37.2 мм/с.

В данной работе с помощью тонких вольфрам-рениевых термомпар было исследовано

происходит дальнейшее потеря массы без заметного тепловыделения, остаток при 400 °С менее 9%.

Опыты по термораспаду FRDX в изотермических условиях проводились в интервале температур 110-130 °С в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объёму реакционного сосуда около 10⁻³ г/см³. На кривых газовой выделения наблюдается ускорение распада. Конечный объём выделившихся газов большой и при 120 °С составляет 520 см³/г (6 моль/моль). При охлаждении конденсируется около 1 моля газов. Газы в сосуде бурого цвета, что указывает на присутствие в них двуокиси азота. На первых этапах распада наблюдалось постепенное изменение цвета вещества (появлялся коричневый оттенок) и подплавление. При извлечении манометра по окончании опыта каких-либо видимых твёрдых продуктов не обнаруживалось.

Кривые газовой выделения до глубин разложения 0.5-0.6 описываются уравнением первого порядка с автокатализом. Константы скорости автокатализа, полученные с помощью манометрической методики (k_2) находятся в хорошем согласии с данными неизотермического распада. Подобное поведение характерно для процесса с подплавлением, в котором скорость ускорения распада характеризует распад вещества в жидкой фазе. Константы скорости разложения вещества ($k_1 = 3.8 \cdot 10^{23} \cdot \exp(-26470/T)$) характеризуют распад в твердой фазе. Энергия активации реакции разложения в твердой фазе составила 52.6 ккал/моль.

На основании полученных данных может быть предложена следующая схема распада вещества:

распределение температуры в волне горения FRDX при давлениях 0.1-0.6 МПа. Характерные температурные профили FRDX представлены на Рис. 3. Термопарные исследования показали, что газовая фаза имеет двухпламенную структуру. Температура первого пламени невысока – всего 450 °С. Второе пламя загорается на расстоянии 1.5-2 мм от поверхности при атмосферном давлении, с повышением давления второе пламя приближается к поверхности (Рис. 3). Величина тепловыделения в первом пламени составляет 145 кал/г или 40 ккал/моль, что значительно меньше, чем в тепловыделение в условиях ДСК.

Термопарные исследования позволяют найти температуру поверхности (T_s). Как видно из Рис. 4 температура поверхности FRDX значительно ниже, чем температура поверхности RDX [9]. То есть введение фуразанового цикла, несмотря на увеличение молекулярного веса, приводит к увеличению летучести вещества. К сожалению, из-за

низкой стабильности не удастся измерить давление паров FRDX с помощью манометрической методики, что позволило бы получить надежную зависимость давления паров от температуры. Чтобы увеличить точность описания термодинамических данных их описали зависимостью с фиксированной теплотой испарения 27.1 ккал/моль, оцененную с помощью

ACD/Labs: $\ln(p) = -13460/T + 25.05$. Согласно этой зависимости температура кипения FRDX $\sim 270^\circ\text{C}$.

Из температурных профилей, основываясь на уравнении кондуктивной теплопередачи в одномерной постановке, можно получить важный теплофизический параметр – коэффициент температуропроводности вещества в конденсированной фазе χ . Полученный таким образом коэффициент температуропроводности для конденсированной фазы равен $\chi = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. На основании значения χ , плотности заправки (1.67 г/см³) и среднего значения теплоемкости c_p (0.35 кал/г·К) можно рассчитать коэффициент теплопроводности $\lambda = 6.1 \cdot 10^{-4} \text{ кал/с} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$. Значение градиента температуры (ϕ) над поверхностью горения при 1 атм (см. Рис. 6), равно $2.5 \cdot 10^4 \text{ град/см}$. Рассчитанная величина теплового потока составляет $q = \lambda \cdot \phi = 4.8 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{с}$, а значение теплоприхода из газовой фазы равняется $Q_g = q/m = 4.8/0.1 \cdot 1.67 = 29 \text{ кал/г}$. В то же время на прогрев вещества до температуры поверхности и плавление (теплота плавления взята по аналогии с RDX как 35.6 кал/г [10]) составляет 124 кал/г. Распад вещества при температуре поверхности и времени пребывания в расплавленном слое задаваемой скоростью горения оценивается в 80%, что с учетом теплового эффекта реакции дает величину в 118 кал/г. Таким образом, тепловыделение в конденсированной фазе способно обеспечить распространение горения. Чтобы испарить оставшиеся 20% неразложившегося FRDX необходимо $98.2 \cdot 0.2 = 19.6 \text{ кал/г}$, что хорошо согласуется с количеством тепла приходящего из газовой фазы.

В предположении ведущей реакции в конденсированной фазе, используя экспериментальные данные по скорости горения и температуры поверхности FRDX, из уравнения Зельдовича были рассчитаны константы скорости ведущей реакции при горении исследованных соединений. Как видно из Рис. 5 полученные константы $k_{\text{тб}} = 1.9 \cdot 10^{19} \cdot \exp(-21390/T)$ ведущей реакции горения хорошо согласуются с кинетикой, полученной при более низких температурах. Это с одной стороны указывает, что скорость горения FRDX контролируется кинетикой распада в расплаве, а с другой стороны, подтверждает, что ускорение скорости разложения FRDX в твердой фазе обусловлено подплавлением. Как видно из сравнения (Рис. 5) скорость разложения FRDX превосходит скорость разложения RDX [11] более чем на 2 порядка. Именно высокая скорость

разложения FRDX обеспечивает его высокую скорость горения, несмотря на снижение температуры поверхности.

Авторы благодарят вед. инженера Н.Н. Кондакову за помощь при получении ДСК и ТГ данных.

Литература

1. Dalinger I. L., Kormanov A. V., Suponitsky K. Y., Muravyev N. V., Sheremetev A. B. Pyrazole–Tetrazole Hybrid with Trinitromethyl, Fluorodinitromethyl, or (Difluoroamino) dinitromethyl Groups: High-Performance Energetic Materials. *Chemistry–An Asian J.*, 2018, 13(9), pp.1165–1172.
2. Sinditskii V. P., Hoang T. H., Smirnova A. D., Vatsadze I. A., Dalinger I. L., Sheremetev A. B. Features of thermal decomposition of N-substituted tetrazoles, *Proc. 21st Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic*, 2018, vol. 2, pp. 997–1013.
3. Орлова Е. Ю. «Химия и технология бризантных взрывчатых веществ», издание второе, переработанное и дополненное, издательство «Химия», Ленинград, 1973.
4. Ermakov A. S., Serkov S. A., Tartakovskii V. A., Novikova T. S., Khmel'nitskii L. I. Use of potassium sulfamate in the synthesis of heterocyclic nitramines. *Chem. Heterocyclic Comp.*, 1994, 30(8), pp. 976–978.
5. Sheremetev A. B., Aleksandrova N. S., Suponitsky K. Y., Antipin M. Y., Tartakovskiy V. A. One-pot synthesis of 4,6,8-trinitro-4,5,7,8-tetrahydro-6H-furazano[3,4-f]-1,3,5-triazepine in ionic liquids, *Mendeleev Commun.*, 2010, Vol.20, pp.249–252.
6. Xiao-Hong L., Rui-Zhou Z., Xian-Zhou, Z. Theoretical Investigation on the Structure, Detonation Performance and Pyrolysis Mechanism of 4,6,8-Trinitro-4,5,7,8-tetrahydro-6H-furazano[3,4-f]-1,3,5-triazepine. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2014, Vol.35(5), pp.1479–1484.
7. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А., Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов, Наука, 1995.
8. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry*, 1957, Vol.29(11), pp. 1702–1706.
9. Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Serushkin V. V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S. A., Smirnov S.P. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave. *Thermochim. Acta*, 2009, Vol.496(1-2), pp.1–12.
10. Zeman S. Some predictions in the field of the physical thermal stability of nitramines, *Thermochim. Acta*, 1997, Vol. 302, No. 1-2, pp.11–16.
11. Robertson A.I.B. The Thermal decomposition of explosives. II: Cyclotrimethylenetrinitramine and cyclotetramethylenetetranitramine, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, Vol.45, pp.85–93.

УДК 662.311.1

Нгуен Зюи Туан, Денисюк А.П.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТА БАРИЯ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ

Нгуен Зюи Туан, аспирант 2-ого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; email: forget_mta@mail.ru;

Денисюк Анатолий Петрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

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

Определена зависимость экспериментальной температуры горения от давления композиций на основе нитрата бария с различным значением коэффициента избытка окислителя (α). Получено, что для образцов с $\alpha \leq 0,57$ экспериментальная температура горения при атмосферном давлении близка к расчётной, но это не свидетельствует о полноте горения, так как в волне горения не успевают проходить эндотермические реакции углерода, образовавшегося при распаде полимера и пластификатора (это приводит к повышению температуры), а монооксид NO, образовавшийся при распаде нитрата, не полностью участвует в реакциях (это снижает температуру). Для образцов с более высоким значением α экспериментальная температура достигает расчётной только при давлении 7 МПа и выше.

Ключевые слова: экспериментальная температура, нитрат бария, коэффициент избытка окислителя α .

EXPERIMENTAL TEMPERATURE COMBUSTION OF COMPOSITIONS BASED ON BARIUM NITRATE AT DIFFERENT PRESSURE

Nguyen Duy Tuan, Denisjuk A.P.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The dependence of the experimental combustion temperature on the pressure of compositions based on barium nitrate with different values of the oxidizer excess coefficient (α) is determined. It was found that for samples with $\alpha \leq 0.57$ the experimental temperature combustion at atmospheric pressure is close to the calculated value, but it does not indicate the completeness of combustion. Because the endothermic carbon reactions that formed during the decomposition of the polymer and plasticizer (it increases temperature) do not have time to go through the combustion wave, and the NO that formed during the decomposition of nitrate does not fully participate in the reactions (it lowers temperature). For samples with a higher value of α , the experimental temperature reaches the calculated value only at a pressure 7 MPa and higher.

Keywords: temperature combustion, barium nitrate, oxidizer excess ratio α .

Нитрат бария широко используется для разработки составов зелёного огня, а также для производства осветительных, сигнальных и фейерверочных изделий. В [1] показано, что композиции на основе нитрата бария с $\alpha \leq 0,91$ горят при атмосферном давлении. Однако, возникает вопрос, будет ли при этом достигаться полнота их горения. Очевидно, что для оценки полноты горения можно изучать состав продуктов горения и экспериментальные температуры. Отметим, что определение состава продуктов горения является сложной задачей, так как в процесс их охлаждения протекают вторичные реакции. Поэтому, первоначально для оценки полноты горения можно определить экспериментальную температуру горения и сравнить с расчётной, как это проводилось для пожаротушающих топлив на основе нитрата калия [2,3]. Такие данные важны и для установления их механизма горения.

Целью работы является определение температуры горения композиций на основе нитрата бария при различном давлении. В качестве связующего образцов использовали фенолформальдегидную смолу, пластифицированную дибутилфталатом. Температура горения образцов (T_{Σ}) определена с помощью П-образных термопар W-Re толщиной 50 мкм. Расчётные температуры (T_p) рассчитаны по программе Real [4]. Типичные осциллограммы « T_{Σ} -время» образцов на основе нитрата бария представлены на рисунке 1. Значение T_{Σ} определяли на участке с постоянной её значением. Принимали, что экспериментальная равна расчётной если $\Delta T_{\Sigma} = T_{\Sigma} - T_p \leq \pm 35$. Отметим, что на осциллограммах существуют колебания температуры, что связано с наличием конденсированных продуктов в волне горения, налипающие на термопару.

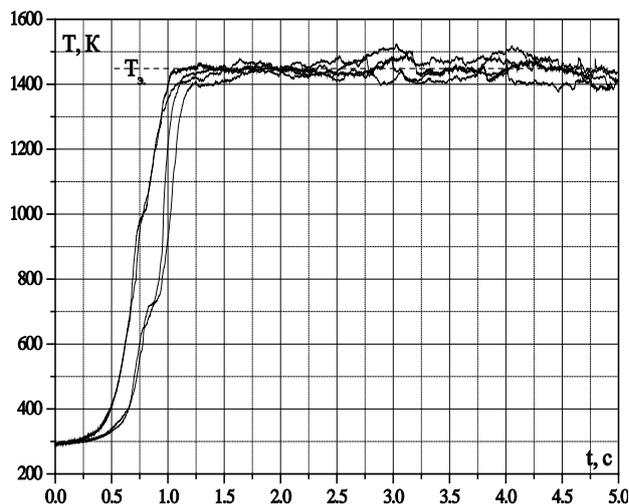


Рис. 1. Типичная осциллограмма температуры горения образцов на основе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Из полученных данных (табл. 1) следует, что при атмосферном давлении для образцов при низких значениях $\alpha \leq 0,57$ экспериментальная температура горения не отличается от расчётной, а при повышенных величинах α (0,72 и 0,91) она значительно ниже, чем расчётная.

Таблица 1. Расчётные и экспериментальные температуры горения образцов на основе нитрата бария при атмосферном давлении

α	u , мм/с	T_p , К	T_3 , К	ΔT_{cp} , К
0,50	1,2	1290	+10 1270 -20	-20
0,57	1,2	1485	+35 1451 -26	-34
0,72	1,3	1736	+34 1466 -20	-270
0,91	0,7	2159	+13 1500 -14	-659

Рассмотрим причины отклонение значения экспериментальной температуры от расчётного. Известно, что температура горения для баллиститных порохов при низких давлениях значительно ниже расчётной из-за незавершённости реакцией с участием NO [5]. Вероятно, это также происходит при горении изученных образцов при повышенных значениях α . Для определения количества непрореагировавшего NO в волне горения образцов в случае отрицательного значения ΔT_{cp} были проведены термодинамические расчеты с фиксации в продуктах горения различного количества NO . Так, для образцов на основе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с $\alpha \sim 0,72$ и 0,91 величина T_3 обеспечивается если в продуктах горения имеют 2,8 моль/кг NO и 4,2 моль/кг NO , соответственно (табл. 2).

Таблица 2. Расчётное количество газообразных продуктов горения образцов на основе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, экспериментальная температура которых ниже расчётной при атмосферном давлении

Количество газообразных продуктов	N_2 , моль/кг	NO , моль/кг	CO_2 , моль/кг	CO , моль/кг	H_2O , моль/кг	H_2 , моль/кг
расчётное при $T_{расч.} = 1736\text{K}$	3,16	0	3,88	6,31	3,07	1,68
расчётное при $T_{эсп.} = 1466\text{K}$	1,76	2,80	0,81	6,55	1,28	4,24
расчётное при $T_{расч.} = 2159\text{K}$	3,29	0	6,04	1,98	3,54	0,23
расчётное при $T_{эсп.} = 1502\text{K}$	1,19	4,2	1,11	3,92	1,84	2,48

Однако, с этой позиции не понятно, почему для образцов при низких значениях α экспериментальная температура близка к расчётной. Такой результат можно объяснить следующим образом: при низких значениях α в волне горения значительно ниже температура, чем для образцов с более высоким значением α , поэтому образовавшиеся при распаде полимера и пластификатора сажистые частицы не успевают эндотермически прореагировать с CO_2 и H_2O и это должно увеличить T_3 (как это предполагалось для горения низкокалорийных порохов [6]). Отметим, что для образцов с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при низком α (0,5-0,57) в расчётном составе продуктов нет сажи, но в реальных условиях она есть, о чем свидетельствует чёрный цвет твёрдых продуктов горения (белые частицы BaCO_3 и BaO покрыты сажистыми частицами), а монооксид NO , образовавшийся при распаде нитрата, не полностью участвует в реакциях и это снижает температуру по сравнению с расчётной. Это экспериментально однозначно подтверждается тем, что в

калориметрической бомбе ($V=300 \text{ см}^3$) в атмосфере азота при сгорании 1 гр. образца на основе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с $\alpha \sim 0,57$ в продуктах горения зафиксирован монооксид NO , который не существует в расчётном составе. Таким образом, при реальном горении образцов имеются факторы, которые оказывают противоположные влияния на T_3 . При некоторых условиях положительное и отрицательное влияние этих эффектов количественно могут быть одинаковым и тогда $T_3 = T_p$.

Проводили определение величины T_3 при давлении 3МПа для образцов с значением $\alpha \sim 0,57$ и 1,0. Обнаружили, что для образца $\alpha \sim 0,57$ значение $T_3 = 1670\text{K}$ близко к расчётному (1700K), а для образца с $\alpha \sim 1,0$ оно (1900K) ниже расчётной на 405K. При фиксации продуктов горения образца с $\alpha \sim 1$, величина T_3 при этом достигается при содержании в продуктах $\sim 3,3$ моль/кг NO , т.е. даже при таком давлении происходит неполное горение (уменьшение количества CO_2 , H_2O). При увеличении давления отклонение экспериментальной от

расчётной температуры горения уменьшается, и экспериментальная температура горения достигается расчётной при повышенном давлении (например, для образца с $\alpha \sim 0,72$ при $P=7$ МПа, рис. 2).

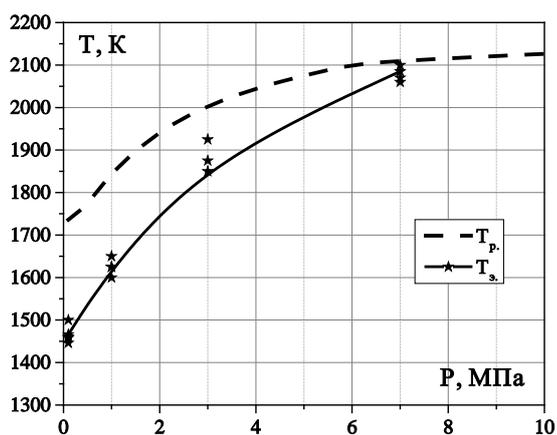


Рис. 2. Зависимость температуры горения образца с значением $\alpha \sim 0,72$ при различном давлении

Так, при атмосферном давлении экспериментальные температуры образцов на основе нитрата бария совпадают с расчётными только при низких α (0,48-0,57), а при более высоких α (0,72-0,91) – они значительно ниже. Это происходит из-за незавершённости реакций с участием монооксида азота, как и для многих порохов. Экспериментальная температура образцов с высоким значением α достигает расчётного значения только при повышенном давлении. Для образцов с низким значением α при горении, возможно, имеются различные факторы, которые оказывают противоположные влияния на температуру горения. При некоторых условиях положительное (в случае повышенного содержания CO_2 и C в продуктах горения) и отрицательное (при содержании NO в

продуктах горения) влияние этих эффектов количественно может быть одинаковым и тогда экспериментальная равна расчётной температуре. Но это не означает, что происходит полное горение образцов, особенно если наблюдаются дополнительные факты – наличие сажистых частиц в трубке, изменение цвета твёрдых продуктов горения.

Список литературы

1. Нгуен Зюи Туан, Денисюк А.П. Закономерности горения композиций на основе нитратов металлов I и II групп // Вестник Технического Университета - 2019 - Т. 22, №2 - С. 17-22.
2. Денисюк А.П., Русин Д.Л., Нгуен Дык Лонг. Механизм горения пожаротушащих топлив на основе нитрата калия // ДАН. — 2007. — том 414, №. 1. — С. 63-66.
3. Жуков Б.П., Денисюк А.П., Русин Д.Л., Шепелев Ю.Г. «Горение пожаротушащих порохов на основе нитрата калия» // ДАН. — 2002. — Т. 382, №4. — С. 492-496.
4. Г.В. Белов. Программный комплекс "REAL" для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления. МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2003.
5. Денисюк А. П., Шепелев Ю. Г. Взаимодействие углеродных материалов с пороховыми газами // Физика горения и взрыва — 1989 — Т. 25, № 4. — С. 25-32.
6. А. П. Денисюк, Е Зо Тве, Особенности профиля температуры в волне горения низкокалорийных порохов // Физика горения и взрыва. – 2011. Т. 47. №2. – С. 66-73.

УДК 541.128; 542.958; 547.7

Нгуен Суан Тхань., Ву К.Т., Юдин Н.В.

КИНЕТИКА НИТРОВАНИЯ 4,6-ДИГИДРОКСИПИРИМИДИНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ АЗОТА

Нгуен Суан Тхань, Студент кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева**Ву Куан Туан**, аспирант кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева**Юдин Николай Владимирович**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail: yudin@rctu.ru

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

*Методом ультрафиолетовой спектроскопии изучено влияние оксидов азота на скорость нитрования 4,6-дигидроксипиримидина в среде 70-82 % серной кислоты. Определен порядок реакции по азотной и азотистой кислотам. Измерена энергия активации нитрования в среде 70 и 82% серной кислоты.***Ключевые слова:** кинетика нитрования; энергия активации; нитрозоний; УФ-спектроскопия; 4,6-дигидроксипиримидин.**KINETICS OF NITRATION OF 4,6- DIHYDROXYPYRIMIDINE IN THE PRESENCE OF NITROGEN OXIDES**

Nguyen X.T., Vu Q.T., Yudin N.V.

Russian University of chemical technology. D. I. Mendeleev, Moscow, Russia

*The effect of nitrogen oxides on the nitration rate of 4,6-dihydroxypyrimidine in a medium of 70-82% sulfuric acid was studied by ultraviolet spectroscopy. The reaction order of nitric and nitrous acid was determined. The activation energy of nitration in the medium of 70 and 82% sulfuric acid was measured.***Keywords:** kinetic of nitration; activation energy; nitrosonium; UV-spectroscopy; dihydroxypyrimidine.

Производные пиримидина находят широкое применение в производстве биологически-активных и промежуточных соединений и тем самым на протяжении долгих лет привлекают внимание исследователей. Нитропроизводные 4,6-дигидроксипиримидинов также являются важными продуктами в синтезе биологических активных веществ [1], в основном как полупродукты синтеза аминокислот. В последние годы нитрование замещенных пиримидинов используют и в синтезе энергоемких соединений, таких как нитроформ [2] и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен [3].

Каталитическое нитрование ароматических соединений в присутствии окислов азота подробно изучено рядом исследователей и широко описано в литературе [4], но в ряду пиримидинов представлено слабо. При таком механизме реакции в разбавленной азотной кислоте, ароматическое соединение взаимодействует с нитрозоний-катионом с образованием нитрозосоединения которое затем окисляется до нитросоединения азотной кислотой, схема 1. Другой возможностью является протекание процесса через стадию одноэлектронного переноса и окислением нитрозогруппы до нитрогруппы в промежуточном комплексе.



Ранее, при изучении кинетики нитрования 2-метил-4,6-дигидроксипиримидина и барбитуровой кислоты азотной кислотой в среде серной кислоты с концентрацией от 72 до 82 % обнаружено существенное каталитическое действие азотистой кислоты в интервале концентраций серной кислоты 72-78% [5], что объяснено представленной выше схемой. При этом в среде 82% серной кислоты наблюдается первый порядок реакции по азотной кислоте, и показано, что реакция протекает по механизму электрофильного нитрования с участием свободной формы субстрата. Напротив, в среде 72% серной кислоты показан нулевой порядок по азотной кислоте и первый порядок по азотистой кислоте. Нитрование протекает по механизму каталитического нитрования с ведущей реакцией взаимодействие свободной формы пиримидина и иона нитрозония.

Наша работа посвящена изучению кинетики нитрования 4,6-дигидроксипиримидина (ГП) серно-азотными кислотными смесями (САКС) в интервале концентрации серной кислоты 70 – 82 %. Выбор концентраций серной кислоты определяется необходимостью исключить образование продуктов более глубокого нитрования (динитропроизводных).

Экспериментальная часть

Исходный 4,6-дигидроксипиримидин был синтезирован согласно [6]. Его строение было подтверждено методами ИК- и ПМР-спектроскопии

и жидкостной хроматографии-масс-спектрологии (ЖХ-МС).

Для приготовления САКС использовали перегнанную азотную кислоту (99,8%) содержащую не более 0,1% оксидов азота, серную кислоту (93%) и дистиллированную воду.

Кинетику нитрования ГП изучали спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Spesord M-40. Концентрация нитруемого соединения в условиях эксперимента составляла $3,5 \times 10^{-3}$ моль/л, что в примерно 130 раз меньше концентрации HNO_3 . Константы скорости рассчитывали по изменению оптической плотности при длинах волн 260 и 334 нм близких к максимумам поглощения ГП и 5-нитро-4,6-дигидроксипиримидина (5-НПП) по уравнению реакции первого порядка. По данным УФ-видимой спектроскопии и ЖХ-МС основным продуктом нитрования во всем интервале концентраций серной кислоты является 5-НПП.

Для введения в нитрующую систему азотистой кислоты к САКС добавляли навеску NaNO_2 , а для полного удаления оксидов азота - сульфат гидразина.

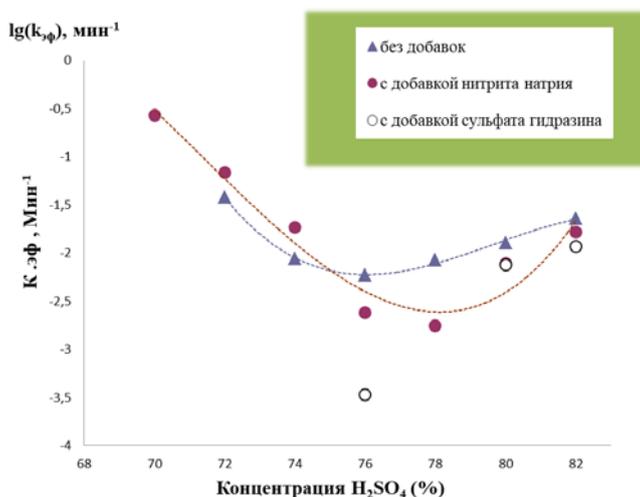
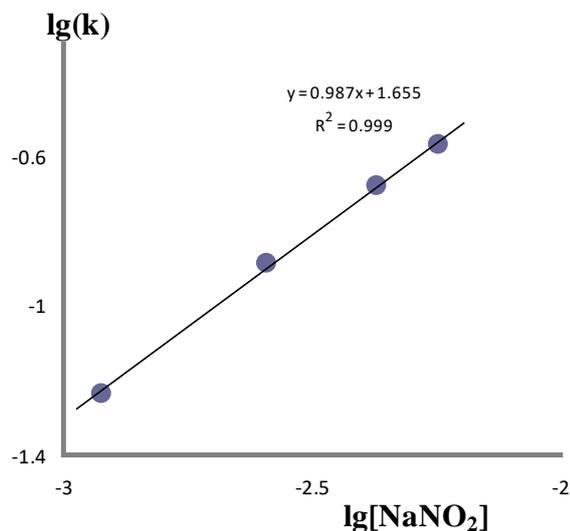
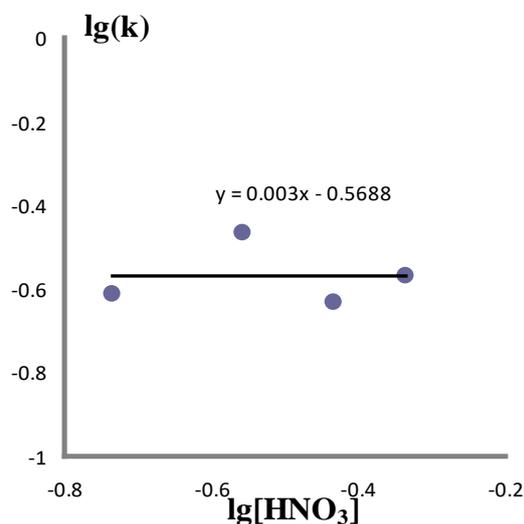


Рис. 1. Влияние добавок на скорость реакции нитрования ГП

Полученные данные представлены на рис 1. Добавка сульфата гидразина и нитрита натрия практически не влияет на скорость нитрования ГП в интервале 78 - 82% серной кислоты. В интервале 70 - 78 % серной кислоты наблюдаются быстрый рост скорости нитрования в присутствии азотистой кислоты. Удаление же последней с помощью сульфата гидразина резко снижает скорость реакции которая практически останавливается в 70% кислоте.



Зависимость констант скоростей от концентрации нитрита натрия при нитровании ГП в 70% H_2SO_4 ; $[\text{HNO}_3] = 0,47$ моль/л



Зависимость констант скоростей от концентрации азотной кислоты при нитровании ГП в 70% H_2SO_4 ; $[\text{HNO}_3] = 0,47$ моль/л

Рис. 2. Определения порядка реакции нитрования ГП

Как и в случае [5] в среде 82% серной кислоты наблюдается первый порядок реакции по азотной кислоте. В среде 70% серной кислоты концентрация азотной кислоты не влияет на скорость нитрования – наблюдается нулевой порядок реакции.

В области каталитического нитрования, в среде 70% серной кислоты наблюдается первый порядок реакции по азотистой кислоте.

Энергии активации в среде 70% (с добавлением NaNO_2) и 82% серной кислоты также существенно различаются и соответственно равны 78 кДж/моль и 19 кДж/моль, что указывает на различные механизмы реакции. В первом случае, величина близка к обычной для электрофильного нитрования ароматических и гетероциклических соединений. Во втором - величина крайне мала и близка к энергии активации процессов лимитируемых диффузией.

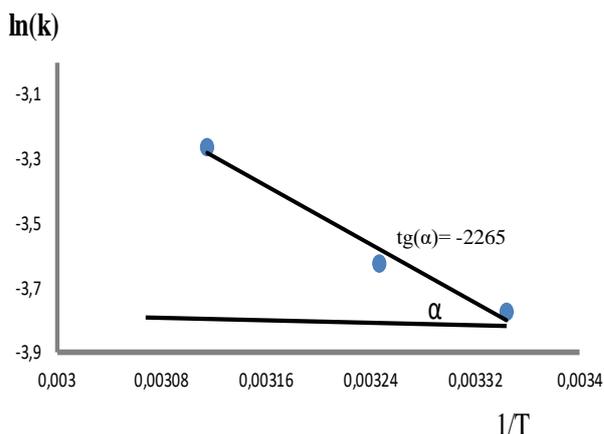


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции нитрование ГП в 82% H_2SO_4 от обратной температуры

Такие зависимости могут быть объяснены тем, что в области 78% серной кислоты происходит смена механизма нитрования. В работе [7] подробно рассмотрены различные механизмы нитрования с участием оксидов азота, преимущественно в среде азотной кислоты. Отмечается, что в процессах с участием высокореакционноспособных соединений взаимодействие с ионом нитрозония является ведущей стадией. По полученным данным, мы предполагаем следующую схему нитрования ГП:

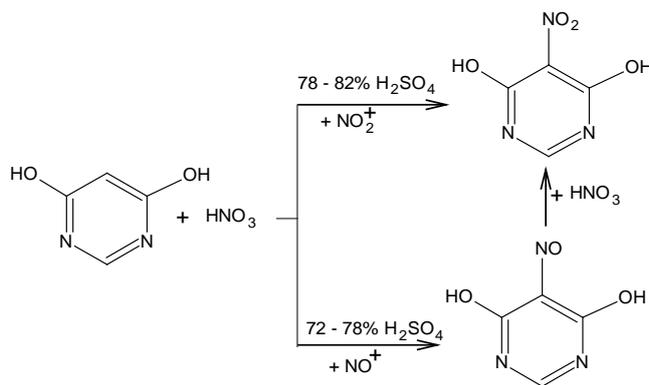


Схема 2. Предполагаемая схема реакции нитрования ГП

В интервале высокой кислотности (78-82% серной кислоты) реакция протекает по электрофильному механизму, в среде с меньшей кислотностью (70-78% серной кислоты) протекает по механизму каталитического нитрования с участием иона нитрозония.

Заключение

При нитровании 4,6-дигидропиридина азотной кислотой в среде серной кислоты в области концентраций 70 – 76% реакция проходит по механизму каталитического нитрования с участием иона нитрозония. При этом наблюдается первый порядок по азотистой кислоте и нулевой по азотной кислоте. Энергия активации процесса имеет низкую величину 19 кДж/моль, что существенно ниже наблюдаемой при электрофильном механизме нитрования – 78 кДж/моль в среде 82% серной кислоты.

Список литературы

1. Ременников Г.Я. // Химия гетероциклических соединений., 1997. № 12. С. 1587-1602.
2. BI Fu-qiang., WANG Bo-zhou., WANG Xi-jie GE., Zhong-xue., XIONG Cun-liang., Study on the preparation technique of nitroform with high security., Chinese Journal of Explosives and Propellants., 2010, 33(3), P. 14-17.
3. Жилин В.Ф., Збарский В.Л., Юдин Н.В. Малочувствительные взрывчатые вещества. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008, - С. 88-109.
4. Орлова Е.Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ., Ленинград. Химия. 1981. С 33-35.
5. Кутаев А.А., П. Со Кхайнг., Юдин Н.В., Збарский В.Л., О соотношении скоростей нитрования и нитрозонирования замещенных пиридинонов в серно-азотных кислотных средах., Успехи в химии и химической технологии. Том XXIII. 2009. №3 (96). С. 54-57.
6. Пат 5847139, Process for the preparation of 4,6-dihydroxypyrimidine, USA, 1998.
7. Жилин В.Ф., Збарский В.Л., Химия и технология ароматических нитросоединений: Учебное пособие./ РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: Издательство, 2004, 112 с.

УДК 662.352:662.311.11

Урядникова В.С., Сизов В.А., Денисюк А.П.

ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОФИЛЬ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОКАЛОРИЙНОГО ПОРОХА

Урядникова Валерия Сергеевна, студентка пятого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: uryadnikova2010@yandex.ru

Сизов Владимир Александрович, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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

Изучено влияние комбинированного катализатора - салицилата меди и углеродных нанотрубок на скорость горения высококалорийного баллистического топлива на основе нитроглицерина, и на характеристики зон волны горения при $p = 0,4$ МПа. Комбинированный катализатор не увеличивает температуру поверхности, но увеличивает температуру горения, и температурный градиент вблизи поверхности горения. При горении топлива с катализаторами большая часть тепла выделяется в зоне на каркасе над поверхностью горения, теплопроводность каркаса \sim в 6 раз выше, чем теплопроводность газа. Из-за наличия каркаса на поверхности, температура поверхности должна возрастать, чтобы обеспечить достаточную степень разложения компонентов топлива при горении.

Ключевые слова: баллистический порох, углеродные нанотрубки, катализатор горения, скорость горения, температурный профиль.

INFLUENCE OF THE BALLISTIC MODIFIER ON THE TEMPERATURE DISTRIBUTION IN THE WAVE OF BURNING OF HIGH-ENERGY PROPELLANT

Uryadnikova V.S., Sizov V.A., Denisjuk A.P.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Influence of a ballistic modifier – copper salicylate and carbon nanotubes on the burning rate of the high-energy propellant based on nitroglycerin and on the temperature distribution of the propellant ($p = 0.4$ MPa) was studied. The ballistic modifier doesn't increase of surface temperature, but increases maximum temperature and the temperature gradient near the surface. Most of a heat is released in the zone on a carbon frame above the burning surface, when the propellant with ballistic modifier is burning; the thermal conductivity of the carbon frame is 6 times higher than the thermal conductivity of the gas. The surface temperature must increase because of existence of the carbon frame on the surface to provide a sufficient degree of decomposition of the propellant components during burning.

Keywords: propellant, carbon nanotubes, copper salicylate, burning rate, temperature distribution.

Широкое применение баллистических порохов стало возможным благодаря использованию в их составе катализаторов горения, которые позволяют регулировать скорость горения и, главное, снижать зависимость её от давления в различном диапазоне. Эффективными катализаторами горения нитроглицериновых порохов средней калорийности, содержащих в своем составе дополнительные пластификаторы (ДНТ (8-12%), ДБФ и др.), являются соединения свинца и меди [1]. Но на горение высококалорийных порохов без дополнительных пластификаторов катализаторы действуют только при введении в порох сажи. Роль сажи в катализе горения заключается в том, что она вместе с конденсированными продуктами распада нитроцеллюлозы образует на поверхности горения сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора без их агломерации [2]. и происходит интенсивное тепловыделение, приводящее к росту скорости горения. Образование

каркаса и его структура зависят от состава топлива и давления, при котором происходит горение. С увеличением давления возможность образования каркаса уменьшается и эффективность действия катализаторов снижается, в результате чего уменьшается значение v в законе скорости горения $U = Vp^v$.

В [3, 4] показано, что роль сажи могут выполнить углеродные нанотрубки (УНТ), при этом они в значительно большей степени, чем сажа, увеличивают действие катализаторов за счет создания более мощного каркаса, покрывающего почти всю ($\sim 85-95$ %) поверхность горения. Кроме того, УНТ гораздо сильнее, чем сажа, повышает влияние соединений никеля на горение низкокалорийного пороха [5], значительно повышая скорость тепловыделения в зоне над поверхностью горения. Исследования по влиянию катализаторов на температурный профиль волны горения высококалорийных порохов ранее не проводились.

Поэтому целью данной работы является изучение влияния комбинированного катализатора на параметры волны горения высококалорийного пороха А. Состав пороха: 49% НЦ, 49%НГЦ, 1% ДФА и 1% индустриального масла. Использовали многостенные углеродные нанотрубки «Таунит-МД» (Т-МД) производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов). Катализатор – салицилат меди (СМ) - вводили в количестве 3%, Т-МД в количестве 2% сверх 100%. Скорость горения определялась в приборе постоянного давления (ППД) в атмосфере

азота с регистрацией времени горения датчиком давления на бронированных образцах диаметром 7 мм и высотой 15 мм. Эффективность действия добавок оценивалась величиной $Z = U_{\text{к}}/U_0$ – отношение скорости горения пороха с катализатором к скорости горения без него.

Ввод катализатора приводит к увеличению скорости горения в интервале давления 1-15 МПа, скорость горения увеличивается в 2,4 раза при давлении 2 МПа, и в 1,6 раза при 10 МПа (табл. 1).

Таблица 1. Параметры горения пороха А с комбинированным катализатором

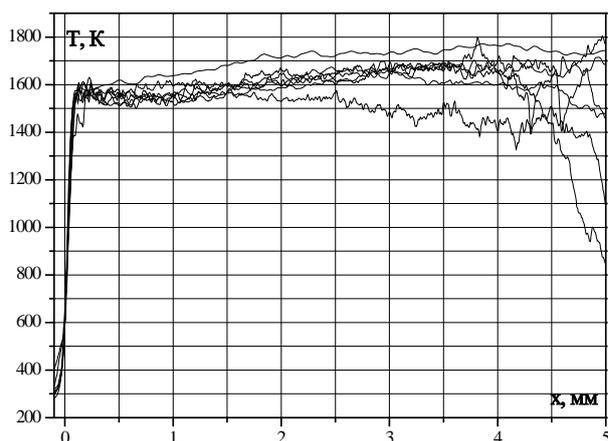
Катализатор	Закон скорости горения $U=Br^v$			$U_2, \text{ мм/с}$	Z_2	$U_{10}, \text{ мм/с}$	Z_{10}
	B	v	$\Delta p, \text{ МПа}$				
Без катализаторов	3,16	0,74	1 – 15	5,3	-	17,4	-
3% СМ + 2% Т-МД	9,17	0,47	1 – 15	12,7	2,4	27,1	1,6

С ростом давления возможность образования каркаса уменьшается, в результате чего эффективность действия катализаторов снижается, что и приводит к снижению зависимости скорости горения от давления – v изменяется от 0,74 до 0,47.

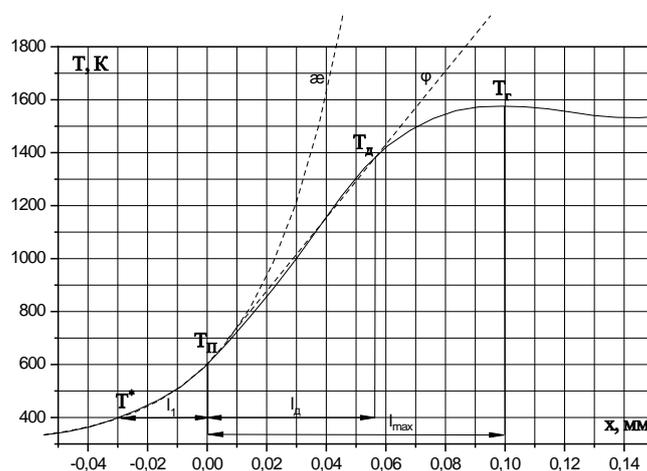
Температурный профиль при горении образцов определялся по методике [6] с помощью тонких (3-5 мкм) ленточных вольфрам-рениевых термопар П-образной формы. За $T_{\text{п}}$ принимается точка характерного перегиба – изменение выпуклости кривой на вогнутость, что соответствует выходу спая термопары из к-фазы в газовую [6]. После этого осциллограмму $T(t)$, зная скорость горения, перестраивали в зависимость температуры от расстояния $T(x)$ (рис. 1а). На всех кривых $T(x)$ (рис. 1б) отмечали характерные температуру и ширину различных зон: l_1 – ширина прогретого слоя к-фазы, на которой разогрев падает в e раз; $T_{\text{д}}$ и $l_{\text{д}}$ – температура в дымогазовой зоне (первичное

пламя) и ее протяженность; $\phi = dT/dx$ – градиент температуры, который использовали для расчета теплового баланса к-фазы при горении пороха, вычисляли на расстоянии 50-100 мкм от поверхности горения; T_{max} – максимальная температура в газовой зоне; l_{max} – расстояние от $T_{\text{п}}$ до T_{max} (табл. 2).

Параметры волны горения топлива А без катализаторов были получены ранее в [7] при давлении 0,3 и 0,67 МПа. Для образца с катализаторами исследования волны горения проводились при давлении 0,4 МПа, при котором скорость горения равна 6 мм/с ($Z = 3,3$), т.е. когда достигается значительный каталитический эффект, и потери, связанные с инерционностью термопары, невелики. Для сравнения в данной работе значения параметров волны горения базового топлива были рассчитаны при давлении 0,4 МПа.



а



б

Рисунок 1 - Температурные профили в волне горения топлива А с 3% СМ + 2% Т-МД при давлении 0,4 МПа ($U = 6 \text{ мм/с}$; $Z = 3,3$): а – общий вид; б – вблизи поверхности

Таблица 2 - Параметры температурного профиля в волне горения образцов при $p = 0,4 \text{ МПа}$ ($T_0 = 293\text{К}$).

Состав	$U, \text{ см/с}$	T^*		$T_{\text{п}}, \text{ К}$	$\phi_1 \cdot 10^{-4}, \text{ К/см}$	$T_{\text{д}}$		$T_{\text{max}} (T_{\text{г}})$		$\alpha^* \cdot 10^3, \text{ см}^2/\text{с}$
		К	$l_1, \text{ мм}$			К	$l_{\text{д}}, \text{ мм}$	К	$l_{\text{max}}, \text{ мм}$	
А*(расчет)	0,17	404	0,022	602	9,5	1362	0,102	1390	0,88	1,7
А + 3% СМ + 2% Т-МД	0,6	407	0,03	602	13,2	1374	0,061	1593	0,08	1,9

Ввод катализаторов приводит к увеличению скорости горения в 3,3 раза, при этом $T_{п}$ не изменяется, но возрастает температурный градиент (у базового топлива $9,5 \cdot 10^{-4}$ К/см) и максимальная температура (у базового топлива 1390 К), которая ниже расчетной на ~ 1200 К, т.е. горение заканчивается в темной зоне.

Установлено, что интенсивное тепловыделение в конденсированной фазе (к-фазе) происходит в узкой реакционной зоне под поверхностью, в которой выделяется основное количество тепла, необходимое для распространения горения (80-90%). Остальное количество тепла в к-фазу поступает благодаря теплопроводности из дымогазовой зоны (q_{λ}) и тепла, поступающей из зоны пламени излучением ($q_{и}$). Величиной $q_{и}$ пренебрегают ввиду ее малого значения. Таким образом, тепловой баланс к-фазы имеет вид:

$$c_p (T_{п} - T_0) = Q_k + q_{\lambda},$$

где c_p – средняя теплоемкость к-фазы (Дж/г·К); $T_{п}$ – температура поверхности горения (К); T_0 – начальная температура заряда; Q_k – тепло, выделяющееся в к-фазе (Дж/г); $q_{\lambda} = \lambda / \rho U \cdot dT/dx$ – тепло, поступающее в к-фазу теплопроводностью из зоны над поверхностью горения (Дж/г); λ – теплопроводность газа вблизи поверхности горения (Дж/см·с·К); ρ – плотность к-фазы (г/см³); U – скорость горения (см/с); $\varphi = dT/dx$ температурный градиент у поверхности (К/см). Экспериментально определяется лишь значение $T_{п}$ и φ , и, следовательно, слагаемое q_{λ} . Q_k вычисляется по разнице между левой частью уравнения теплового баланса и q_{λ} , т.е. уравнение не строго балансовое.

Для базового топлива доля Q_k в балансе составляет 65%. Для образцов с катализатором и Т-МД необходимо использовать λ каркаса (λ_k). Проведенные исследования [8] показали, что для всех образцов, когда наблюдается значительный каталитический эффект (при $Z \geq 2$) основное количество тепла в к-фазу поступает из зоны каркаса, на котором происходит существенное накопление частиц катализатора и увеличивается скорость тепловыделения. Можно полагать, что коэффициент теплопроводности каркаса с большим содержанием металла (λ_k) будет превышать коэффициент теплопроводности газа (λ_r), который используется при расчете теплового баланса топлива без добавок. Экспериментально определить значение λ_k не представляется возможным. Если принять, что большая часть тепла при горении поступает из зоны каркаса в к-фазу ($q_{\lambda} = 0,75$ от левой части уравнения теплового баланса = 483 Дж/г), то величина λ_k составляет $36,5 \cdot 10^{-4}$ Дж/(см·с·К), что в 6,3 раза выше, чем λ_r .

Отметим, что катализаторы при 0,4 МПа не изменяют температуру поверхности топлива А (602 К). Однако она должна вырасти, чтобы обеспечить достаточную степень разложения (η_p) НЦ и НГЦ в к-фазе. При 602 К η_p (НЦ) = 2,1% и η_p (НГЦ) = 11,8%. Очевидно, что этого не будет достаточно для распространения горения. На поверхности горения образца А с 3% СМ и 2% Т-МД образуется углеродный каркас, который затрудняет точное определение величины $T_{п}$. Если принять, что, аналогично низкокалорийному топливу К с катализаторами [5], температура поверхности возрастет на $\sim 40-60$ К, то тогда степень разложения НЦ и НГЦ вырастет и составит 16-37% для НЦ и 64-94% для НГЦ.

Список литературы

1. Андросов, А.С., Денисюк А.П., Токарев Н.П. О некоторых закономерностях влияния свинцово-медных катализаторов на скорость горения баллиститного пороха // Физика горения и взрыва. 1976. Т.12, № 5. – С. 780-782.
2. Денисюк А.П., Марголин А.Д., Токарев Н.П. и др. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами // Физика горения и взрыва. 1977. Т.13. № 4. - С. 576-584.
3. Киричко В.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.XXX. №8. – С.16-20.
4. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // Доклады Академии Наук. 2018. Т. 483, №6. - С. 628-630.
5. Sizov V.A., Denisyuk A.P., Demidova L.A. Influence of ballistic modifiers on the combustion wave of low-calorie propellant // Proceedings of the 21th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, part II, 2019. PP. 199-205.
6. Е Зо Тве, Денисюк А.П., Сизов В.А. Влияние сажи на скорость и параметры волны горения высококалорийного пороха // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16, №8. – С. 100-105.
7. Е Зо Тве. Закономерности и механизм горения композиций на основе нитроцеллюлозы: дис. ... докт. тех. наук: 05.17.07 / Е Зо Тве. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 330 с.
8. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31. № 2. – С. 32-40.

УДК 614.835

Хвостанцева К. Н., Райкова В. М., Акинин Н. И.

ОЦЕНКА ВЗРЫВООПАСНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ОБОРУДОВАНИИ

¹Хвостанцева Ксения Николаевна, аспирантка 1 года обучения инженерного химико-технологического факультета, e-mail: khvostantseva94@mail.ru;

² Райкова Влада Мирославовна, доцент, канд. техн. наук., доцент кафедры техносферной безопасности инженерного химико-технологического факультета;

³Акинин Николай Иванович, проф., докт. техн. наук, заведующий кафедрой техносферной безопасности инженерного химико-технологического факультета.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9. Россия

Проведен сбор и анализ аварий, связанных со взрывом пероксидных соединений, в химической промышленности США, Японии и странах Европы, установлены основные причины их возникновения. Проанализированы модели описания теплового взрыва в технологическом оборудовании и определены критические параметры экзотермического разложения некоторых органических пероксидов соединений.

Ключевые слова: органические пероксиды, авария, экзотермическое разложение, автокаталитическое разложение, тепловой взрыв, период индукции.

ASSESSMENT OF EXPLOSIVE DECOMPOSITION OF ORGANIC PEROXIDES IN THE PRODUCTION EQUIPMENT

Khvostantseva K.N., Raikova V.M., Akinin N.I.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow. Russia

The collection and analysis of explosion of peroxide compounds on chemical industry of USA, Japan and Europe were carried out. The main causes of accidents were established. The thermal explosion models were analyzed and exothermal decomposition critical parameters of some organic peroxides were determined.

Keywords: organic peroxides, accident, exothermal decomposition, autocatalytic decomposition, thermal explosion, induction period

В химической промышленности органические пероксиды используются в качестве инициаторов и катализаторов процессов полимеризации, с их помощью получают оксиды олефинов, глицерин, капролактан, полипропилен и т.д. Некоторые пероксиды являются промежуточными продуктами в синтезе органических соединений [1].

Органические пероксиды обладают высокой реакционной способностью, термически не стабильны и могут подвергаться самоускоряющемуся разложению. Их термическая нестабильность связана с наличием в молекуле пероксигруппы ($-O-O-$), которая легко разрушается. Продукты окисления пероксида повышают взрывоопасность оборудования (реактор, колонна ректификации, сушилки) и помещения (склад хранения), где находятся пероксиды.

В химических производствах, где обращаются органические пероксиды, зафиксированы аварии. В книге [2] приведены аварии с участием органических

пероксидов, произошедшие в СССР в период с 1970 по 1991 гг.. Например, в производстве фенола и ацетонана стадии дистилляции гидропероксида кумола произошел взрыв. Причиной аварии послужило уменьшение ниже допустимого количества реакционной смеси, поступающей в систему дистилляции, что привело к резкому росту температуры и термическому разложению ГПИПБ.

В данной статье проведен сбор и анализ аварий, связанных со взрывами органических пероксидов, в химической промышленности Японии, США и в странах Европы. Рассмотрена возможность применения теории теплового взрыва для оценки опасности экзотермического разложения пероксидов в технологическом оборудовании.

В таблице представлено 13 аварий, произошедших в период с 1964 по 2017 гг. на химических предприятиях США [3], Японии [4], и стран Европы [5].

Таблица. Аварии с участием пероксидов в химической промышленности

№	Дата, место производства	Производство, оборудование	Пероксид	Причина взрыва
1	14.07.1964 Синагава, Токио	Склад хранения	Пероксид метилэтилкетона	Экзотермическое разложение
2	11.09.1968 Кавагоэ, Сайтама	Пероксид лаурилла, реактор	Пероксид лаурилла	Автокаталитическое разложение
3	12.09.1988 Ямакита, Канагава	Пероуксусная кислота, резервуар	Пероксид водорода	Образование побочного продукта с последующим экзотермическим разложением
4	26.07.1989 Тиба	ПАВ, насос	Пероксид водорода	Автокаталитическое разложение
5	26.05.1990 Итабаши Токио	Пероксидбензоила, упаковочное помещение	Пероксид бензоила	Хранение в больших количествах, разложение пероксида
6	26.06.1991 Итихара, Тиба	ПАВ, колонна ректификации	Гидроперекись метила	Образование побочного продукта с последующим экзотермическим разложением
7	22.01.1992 Харима, Херо	Органические пероксиды, реактор	1,3-бис- трет-бутилперокси-диизопропилбензола	Экзотермическое разложение
8	01.10.1993 Йокаичи, Мие	Синтетические смолы, насос	трет-Бутилперокси-изопропил	Перегрев катализатора в насосе и его экзотермическое разложение
9	29.12.1995 Йокаити	Пенопласт, насос	трет-Бутилпероксибензоат	Перегрев катализатора в насосе и его экзотермическое разложение
10	29.10.2002 Пуллах, Бавария	Алкиловые эфиры, бак сточных вод	Гидроперекись трет-бутила	Автокаталитическое разложение
11	02.01.2013 Гнаденхаттен, Огайо	Пероксид бензоила, стадия сушки	Пероксид бензоила	Экзотермическое разложение
12	23.05.2016 Европа	Органические пероксиды, Производственное помещение (сушилки и бочки хранения)	Пероксид бензоила	Экзотермическое разложение
13	31.08.2017 Техас, Хьюстон	Полимеры Контейнеры хранения	Пероксид водорода	Экзотермическое разложение

Детальный анализ и обобщение аварийных ситуаций показывают, что основной причиной возникновения аварий является экзотермическое разложение пероксидов. Оно может быть связано с наличием примеси в технологической среде, образованием побочного продукта или воздействием извне.

Для анализа условий возникновения самовоспламенения веществ и реакционных смесей в химическом оборудовании применяется теория теплового взрыва [6]. Рассматривается адиабатический тепловой взрыв или тепловой взрыв при конвективном теплообмене с окружающей средой (задача Н.Н. Семенова).

Для оценки взрывоопасности ректификационной колонны, емкости сбора и другого оборудования, кроме реактора, можно использовать уравнение периода индукции адиабатического теплового взрыва для реакции первого порядка:

$$\tau_{ad} = \frac{C_V \cdot R \cdot T_0^2}{Q_r \cdot E_a \cdot k_0} e^{\left(\frac{E_a}{R \cdot T_0}\right)} \quad (1)$$

где R- универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К), T₀- начальная температура реакционной смеси, K, C_v- теплоемкость вещества при постоянном объеме, Дж/(кг·К), Q_r- теплота

реакции, Дж/кг, E_a- энергия активации, Дж/моль, k₀- предэкспоненциальный множитель, с⁻¹.

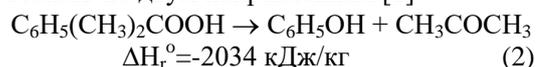
Решая задачи теплового взрыва, необходимо знать кинетические параметры разложения исследуемого вещества. В книге [1] собраны данные по кинетическим параметрам для различных классов органических пероксидов.

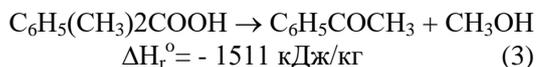
Ранее в РХТУ им Д.И. Менделеева на кафедре ТСБ [7] были проведены экспериментальные исследования характеристик взрывоопасности гидропероксида изопропилбензола (ГПИПБ).

В настоящей статье представлены результаты расчета периода индукции τ_{ad} экзотермического разложения ГПИПБ и метилгидропероксида.

Расчет периода индукции разложения ГПИПБ в ректификационной колонне проводился в интервале температур 90...130 °С. Из описания аварии известно, что смесь значительное время прибывала при температуре 90 °С [2]. Кинетические параметры разложения E_a = 100 кДж/моль, k₀ = 10⁸ с⁻¹, взяты из [1].

Согласно литературным данным распад ГПИПБ может протекать по двум направлениям [1]:





На рисунке показаны расчетные зависимости периода индукции от температуры для реакций 2 и 3. Расчетные значения периода индукции при 90°C составляют: $\tau_2=140$ мин и $\tau_3=188$ мин.

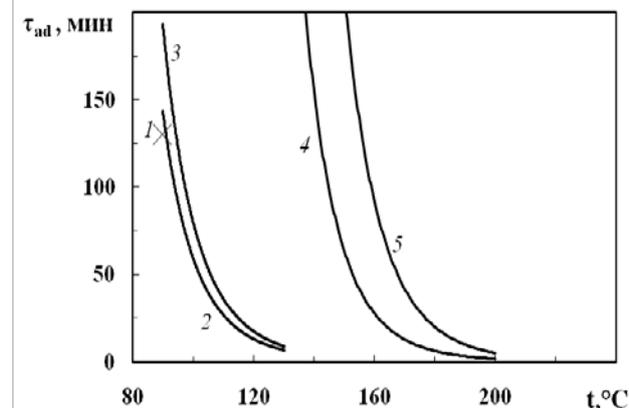


Рисунок. Зависимость периода индукции разложения ГПИПБ (1,2,3) и метилового гидропероксида (4,5) от температуры. 1 – данные работы [6], 2 – расчет для реакции (2); 3 – расчет для реакции (3); 4 – расчет для чистого МГП; 5 – расчет для 30% раствора МГП.

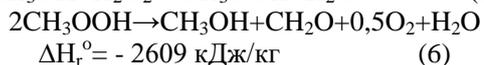
Мержанов А.Г. с коллегами [6] для анализа теплового взрыва ГПИПБ в кубе ректификационной колонны применяли модель реактора идеального смешения, работающего в адиабатическом режиме. Термическое разложение ГПИПБ было описано законом автокатализа:

$$\frac{d\eta}{dt} = 10^{8,63} \cdot e^{-\frac{22000}{RT}} (1-\eta)^2 \left(0,23 + \frac{\eta}{1-0,5\eta} \right) \quad (4)$$

η – относительная концентрация продуктов реакции (степень превращения).

В результате расчета при условии, что температура на входе равна 90°C, период индукции теплового взрыва ГПИПБ составил 130 мин (на рис. обозначен точкой 1), что согласуется с кривой 2 на рисунке.

На производстве ПАВ произошел взрыв (авария №6 в таблице) в колонне дистилляции, через 1 час 35 мин после ее остановки. Основной причиной взрыва послужило экзотермическое разложение метилового гидропероксида (МГП), который образовался в результате побочной реакции взаимодействия метанола и пероксида водорода:



Известно, что концентрация раствора МГП в колонне составляла 30%. Расчет $\tau_{ад}$ экзотермического разложения проводили по уравнению (1) для чистого МГП ($Q_r=2609$ кДж/кг) и 30 % раствора МГП ($Q_r = 783$ кДж/кг) в интервале температур 120...200 °C. Кинетические характеристики, взятые из [1]: $E_a=134$ кДж/моль, $k_0 = 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Результаты расчета приведены на рисунке (кривые 4 и 5). Период индукции $\tau=95$ мин соответствует температуре в колонне: $t=146^\circ\text{C}$ для чистого МГП и $t=160^\circ\text{C}$ для 30 % раствора. Полученные результаты согласуются с описанием аварии.

Таким образом, на основании анализа результатов расчетов можно сделать вывод: для приблизительной оценки взрывоопасности разложения пероксидов в технологическом оборудовании можно применять уравнение адиабатического периода индукции для реакции первого порядка.

Список литературы

1. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л.. Физическая химия органических пероксидов.// - М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. –391с.
2. Бесчастнов М.В., Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение.//–М.: Химия, 1994. – 432с.
3. US Chemical Safety and Hazard Investigation Board [Электронный ресурс]:- режим доступа <https://www.csb.gov/bayer-cropscience-pesticide-waste-tank-explosion/> (дата обращения 16.11.2018).
4. Failure Knowledge Database [Электронный ресурс]:- режим доступа <http://www.shippai.org/fkd/en/cfen/CC1200004.html> (дата обращения 12.11.2018).
5. European commission [Электронный ресурс]:- режим доступа <https://espis.jrc.ec.europa.eu> (дата обращения 04.04.2019).
6. Абрамов В.Г., Мержанов А.Г., Тепловой взрыв в гомогенных проточных реакторах.//Физика горения и взрыва, 1968, №4 с.548-556.
7. Козак Г.Д., Акинин Н.И, Райкова М.М., Аринина С.В. Исследование характеристик взрывоопасности гидропероксида изопропилбензола.//Химическая промышленность, 2002, №9 с.1-7.

УДК 662.352:662.311.11

Хина А.Г., Сизов В.А.

ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВ РАЗЛИЧНОЙ КАЛОРИЙНОСТИ

Хина Александр Григорьевич, студент пятого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Сизов Владимир Александрович, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

e-mail: sizovlad@muctr.ru;

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

Изучено влияние медной и никелевой солей ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты (МФДК и НФДК, соответственно) на скорость горения баллистических топлив различной калорийности. Показано, что МФДК проявляет наибольшую эффективность при действии на топливо типа «Н» ($Z = 1,8$ при $p = 10$ МПа). МФДК и НФДК обладают схожей эффективностью, их совместное действие не отличается от аддитивного. Углеродные нанотрубки (УНТ) повышают эффективность действия МФДК в 1,6 раза при $p = 10$ МПа, что объясняется образованием на поверхности горения сажистого каркаса. Найдено оптимальное соотношение катализатора и УНТ, равное 3/1. Эффективность действия катализатора уменьшается при увеличении давления ($Z = 4,3$ при $p = 2$ МПа, $Z = 3,0$ при $p = 10$ МПа), что обеспечивает снижение показателя ν от 0,71 до 0,5. Снижение эффективности действия катализатора связано с разрушением углеродного каркаса при высоких давлениях.

Ключевые слова: баллистическое топливо, скорость горения, катализаторы горения, углеродные нанотрубки.

COMPLEX CATALYST INFLUENCE ON THE BURNING RATE OF THE VARIED-CALORIE PROPELLANT

Khina A.G., Sizov V.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

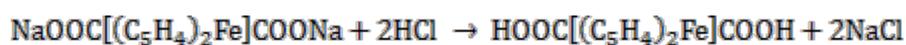
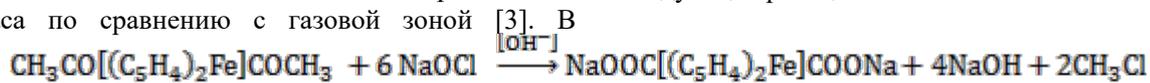
Influence of copper and nickel salts of 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (CFDA and NFDA, respectively) on burning rate of double-base propellants of various calorificity has been studied. It has been shown that CFDA is most effective for propellant "N" ($Z = 1.8$ at $p = 10$ MPa). CFDA and NFDA have similar efficiency and their complex operation does not deviate from additive one. Carbon nanotubes increase the efficiency of CFDA by 1.6 times at $p = 10$ MPa due to formation of carbon frame on the burning surface. Optimum 3/1 ratio of the catalyst and nanotubes has been found. Catalyst action efficiency decreases with the growth of the pressure ($Z = 4.3$ at $p = 2$ MPa, $Z = 3.0$ at $p = 10$ MPa) which causes the reduction of the ν coefficient from 0.71 to 0.5. The reduction of the Z value is connected with destruction of the carbon frame at high pressure.

Keywords: double-base propellant, burning rate, burning rate modifiers, carbon materials, carbon nanotubes.

Одним из способов регулирования скорости горения баллистических порохов и уменьшения её зависимости от давления является введение в состав катализаторов горения. Известно, что наибольшее влияние на скорость горения ракетных баллистических топлив оказывают комбинированные катализаторы, состоящие из соединений переходных металлов, например, из соединений свинца и меди [1], совместно с сажей, создающей каркас на поверхности горения. [2]. Механизм усиливающего действия сажи заключается в образовании на поверхности горения пороха каркаса, на котором происходит накопление частиц катализатора, увеличивающих скорость тепловыделения и повышающих тепловой поток в конденсированную фазу, в том числе за счёт большей теплопроводности каркаса по сравнению с газовой зоной [3]. В

последнее время в качестве добавки для создания углеродного каркаса на поверхности горения используются углеродные нанотрубки (УНТ) [4]. УНТ, в отличие от сажи, обладает существенно более высокой теплопроводностью и развитым строением. В [5] показано, что катализаторами горения также являются соединения железа. Поэтому особый интерес представляет исследование в качестве катализатора горения медную и никелевую соли ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты (МФДК и НФДК, соответственно), содержащие два металла в одной молекуле.

Ферроцен-1,1'-дикарбоновая кислота (ФДК) [6] была синтезирована на кафедре ХТВМС из 1,1'-диацетилферроцена. В основе синтеза лежат следующие реакции:



Затем ФДК просушивали в течении 12 ч при 85-90°C и перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты для удаления примесей. ФДК служит сырьём для дальнейшего синтеза её медной и никелевой солей. На первой стадии синтеза МФДК и НФДК, ФДК переводили в растворимую калийную соль (КФДК). Затем при добавлении к раствору КФДК стехиометрического количества растворимых солей меди и никеля получали МФДК и НФДК, осадок отфильтровывали и просушивали. Выход синтеза составил 70-75% от теоретического.

МФДК вводился в количестве 3% сверх 100% в топлива различной калорийности (табл. 1). Скорость горения порохов определяли на бронированных образцах диаметром 7 мм и высотой ~15 мм в приборе постоянного давления (ППД) в атмосфере азота с регистрацией времени горения датчиком давления. Точность определения скорости горения $\pm 2\%$. Эффективность действия катализатора оценивается величиной $Z = U_k/U_0$, где U_k и U_0 – скорость горения образца пороха с катализатором и без него, соответственно.

Таблица 1 – Состав и калорийность топлив

	НЦ	НГЦ	ДНТ	ДБФ	ДФА	Ц, №2	Инд. масло	$Q_{ж}$, кДж/кг
L	57	14	19,5	6,5	-	2	1	2151
K	57	18	16	6	-	2	1	2518
H	57	28	12	-	-	2	1	3765
A	49	49	-	-	1	-	1	5218

МФДК эффективно действует на топлива различной калорийности, в том числе высококалорийные, повышая скорость горения в 1,2-1,9 раза (рис. 1), в отличие от штатных катализаторов, работающих на высококалорийные топлива только совместно с углеродными материалами [2, 4]. Высокая эффективность МФДК в индивидуальном виде связана с тем, что при разложении органической части молекулы образуется мелкодисперсный углерод, который может формировать на поверхности горения каркас, на котором в последствии накапливаются частицы катализатора. Предполагается, что наибольшее влияние катализатора на топливо типа «Н», в котором есть достаточное количество дополнительных пластификаторов, как и в низкокалорийных составах, но больше нитроглицерина, связано со специфическим действием МФДК на нитроглицерин. Низкая эффективность действия катализатора на топливо типа «А» объясняется сложностью образования углеродного каркаса, т.к. в составе отсутствуют дополнительные пластификаторы.

Для увеличения эффективности действия МФДК в состав топлива «Н» вводились углеродные нанотрубки марки «Таунит-МД» (Т-МД) ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов). Результаты представлены в таблице 2. Так, добавление 0,5 и 1% Т-МД повышает эффективность действия катализатора, увеличивая скорость горения базового топлива в 2,6 и 3,2 раза при 10 МПа (рис. 2), соответственно, а также снижая показатель степени ν в законе горения $U = Bp^\nu$ с 0,79 до 0,61 и 0,5; соответственно. При добавлении 1,5% Т-МД эффективность действия катализатора снижается, скорость горения увеличивается в 2 раза при 10 МПа. Оптимальным соотношением МФДК к Т-МД является 3:1. По сравнению с действием катализатора в индивидуальном виде, эффективность действия 3% МФДК с 1% Т-МД увеличилась в 1,6 раза. Снижение эффективности действия катализатора при дальнейшем увеличении количества Т-МД может быть связано с нарушением оптимального соотношения между катализатором и нанотрубками.

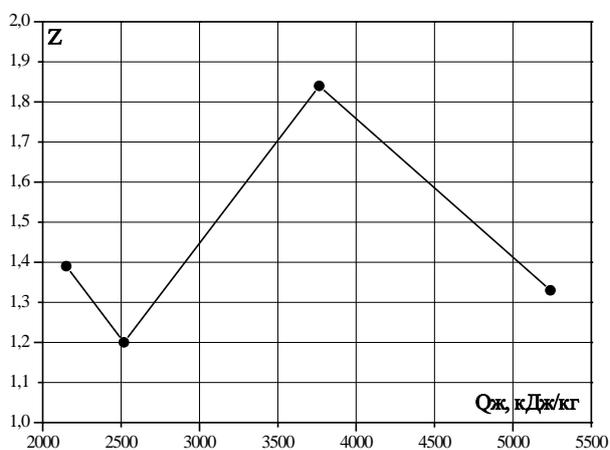


Рисунок 1 - Эффективность действия 3% МФДК на топлива различной калорийности при давлении 10 МПа.

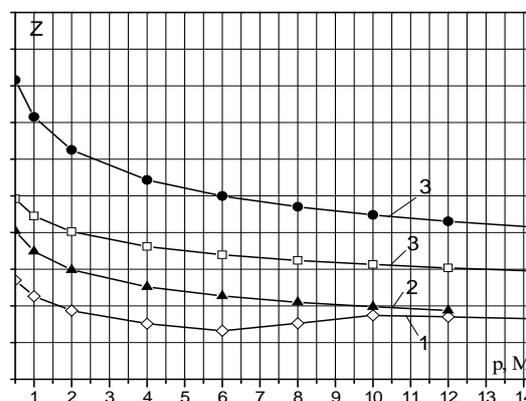


Рисунок 2 - Влияние количества Т-МД на эффективность действия 3% МФДК. 1 – 0%, 2 – 1,5%, 3 – 0,5%, 4 – 1%

Также было исследовано совместное действие НФДК, и совместное действие МФДК и НФДК как без углеродных материалов, так и совместно с Т-МД в соотношении 3/1 (рис. 3 и табл. 2).

Эффективность действия НФДК и МФДК одинаковая, при этом совместное введение солей (в соотношении 1:1) не приводит к увеличению эффективности их действия. Действие 3% НФДК в сочетании с 1% Т-МД близко к действию 3% МФДК, но значение ν выше (0,56).

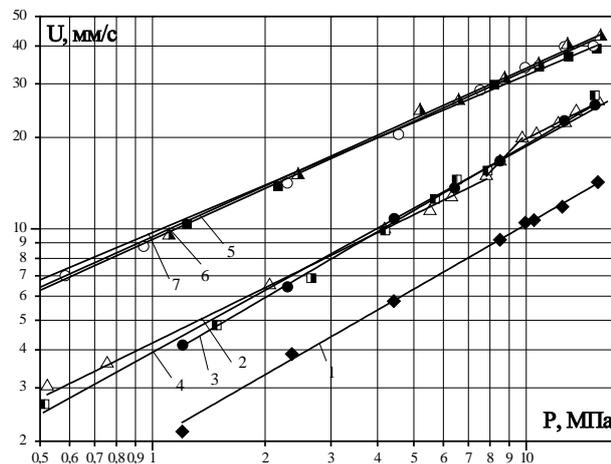


Рисунок 3 – Влияние катализаторов с Т-МД (в соотношении 3:1) на скорость горения топлива типа «Н»: 1 – без катализаторов и Т-МД, 2 – 3% МФДК, 3 – 3% НФДК, 4 – 1,5% МФДК + 1,5% НФДК, 5 – 3% МФДК + 1% Т-МД, 6 – 3% НФДК + 1% Т-МД, 7 – 1,5% МФДК + 1,5% НФДК + 1% Т-МД.

Таблица 2 – Параметры горения топлива типа «Н» с различными катализаторами горения

Катализатор	Закон скорости горения $u=Br^{\nu}$			U_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	ν	Δp , МПа		
Без катализатора	2,00	0,71	1-15	10,4	-
3% НФДК	3,60	0,72	1-15	18,9	1,8
3% МФДК	4,33	0,57	0,5-8	19,5	1,9
	2,04	0,98	8-10		
	4,79	0,62	10-15		
3% МФДК + 0,5% Т-МД	6,55	0,61	0,5-15	26,7	2,6
3% МФДК + 1% Т-МД	10,00	0,50	0,5-15	31,6	3,0
3% МФДК + 1,5% Т-МД	5,57	0,57	0,5-15	20,7	2,0
1,5% МФДК + 1,5% НФДК	3,45	0,75	0,5-15	19,4	1,9
3% НФДК + 1% Т-МД	9,23	0,56	0,5-15	33,5	3,2
1,5% МФДК + 1,5% НФДК + 1% Т-МД	9,73	0,52	0,5-15	32,2	3,1

Таким образом, использование УНТ позволяет расширить возможности регулирования скорости горения среднекалорийного топлива типа «Н».

Список литературы

1. Андросов А.С., Денисюк А.П., Токарев Н.П. О механизме влияния комбинированных свинцово-медных катализаторов на горение порохов // Физика горения и взрыва. 1978, №2. - С. 63-66.
2. Денисюк А.П., Козырева Т.М., Хубаев В.Г. О влиянии соотношения между РbО и сажей на скорость горения баллиститного пороха // Физика горения и взрыва. 1974, №2. - с. 315-318.
3. Денисюк А.П., Марголин А.Д., Токарев Н.П., Хубаев В.Г., Демидова Л.А. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими

катализаторами // Физика горения и взрыва 1977, №4. - с. 576-584.

4. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // Доклады Академии Наук. 2018. Т. 483, №6. - С. 628-630.
5. Головина Л.А., Денисюк А.П., Токарев Н.П., Хубаев В.Г., Хромов В.И. О механизме действия Fe_2O_3 при горении модельного нитроглицеринового пороха // Физика горения и взрыва 1981, №4 – с.137-140
6. Козлова М.С., Маркин А.В., Ларина В.Н., Летянина И.А. Термодинамические свойства ферроцендикарбоновой кислоты // Журнал физической химии. 2014. Т.88, №2. С. 207-212.

УДК 547.546, 547.793, 547.553

Хту Мьат Ко Ко, Ньи Ньи Аунг, Чжо Тху Раин Соэ, Веселова Е.В., Юдин Н.В.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНОВ

Хту Мьат Ко Ко, обучающийся кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева,**Ньи Ньи Аунг**, обучающийся кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева,**Чжо Тху Раин Соэ, Куав Thu Rain Soe**, обучающийся кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева,**Веселова Екатерина Вячеславовна**, ведущий инженер кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail:weska@gambler.ru**Юдин Николай Владимирович**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

*В работе изучен метод восстановления динитробензофуороксанов (ДНБФ). Проведено восстановление 4,6-ДНБФ и 5,6-ДНБФ в среде йодоводородной кислоты. Показано, что при этом образуются 1,2-диаминодинитробензолы, являющиеся удобными синтонами для получения энергоемких соединений гетероциклического ряда.***Ключевые слова:** динитробензофуороксаны, восстановление йодоводородной кислотой, 1,2-диаминодинитробензолы, энергоемкие соединения.**REDUCTION OF DINITROBENZOFUROXANES**

Htu Miat Ko Ko, Nyi Nyi Aung, Kyaw Thu Rain Soe, Veselova E.V., Yudin N.V.

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

*The method for the reduction of dinitrobenzofuroxanes (DNBP) was studied. 4,6-DNBP and 5,6-DNBP were reduced in hydroiodic acid. It was shown that 1,2-diaminodinitrobenzenes are formed, which are convenient syntons for producing energetic compounds of the heterocyclic series.***Keywords:** dinitrobenzofuroxane, reduction in the hydroiodic acid medium, 1,2-diaminodinitrobenzenes, energetic compounds.

Нитропроизводные бензофуороксана хорошо известны как энергоемкие соединения. Калиевые соли 4,6-динитробензофуороксана и 4,6-динитро-7-гидроксibenзофуороксана являются экологически чистыми инициирующими взрывчатыми веществами и могут быть альтернативой гремучей ртути и азиду свинца [1-3], бензотрифурооксан (БТФ) применяется для снаряжения боеприпасов [4], а 5,7-диамино-4,6-динитробензофуороксан (CL-14) и аминонитробензодифурооксан (CL-18) перспективны как термостойкие и малочувствительные взрывчатые вещества [4-6].

Химические свойства нитропроизводных бензофуороксана достаточно подробно изучены, в том числе и свойства 4,6- и 5,6-динитробензофуороксанов.

Восстановление динитробензофуороксанов в зависимости от условий и характера восстановителя может проходить как с сохранением фуороксанового кольца, так и с размыканием его, а также с участием нитрогрупп. Отмечено различие в реакционной способности изомеров динитробензофуороксана [1,

4], которое определяется расположением нитрогрупп в ароматическом ядре и взаимным влиянием двух нитрогрупп и оксадиазольного цикла.

Так, например, 4,6-динитробензофуороксан образует стабильные комплексы с органическими и неорганическими основаниями, в том числе и с гидроксиламином [7]. Взаимодействие 4,6-ДНБФ с гидроксиламином в щелочной среде приводит к образованию продуктов замещения водорода ароматического ядра на аминогруппу. Образующиеся при этом моно- и диаминопроизводные обладают высокой термической стабильностью. Такая реакция – это один из методов получения 5,7-диамино-4,6-динитробензофуороксана [6].

Восстанавливающее действие анилина на 4,6-динитробензофуороксан проявляется уже при слабом нагревании [1]. При этом размыкается фуороксановое кольцо, образующийся орто-хинондиоксим реагирует с избытком анилина, и происходит аминирование ароматического ядра анилином (схема 1).

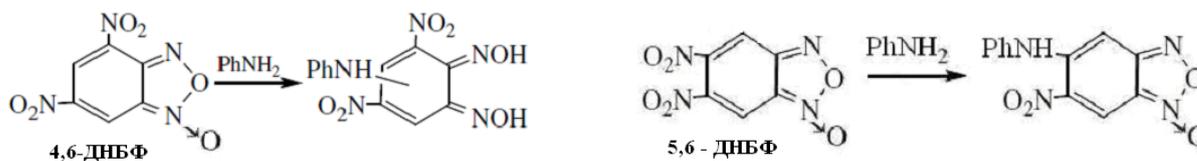


Схема 1. – Взаимодействие 4,6-ДНБФ и 5,6-ДНБФ с анилином

В отличие от 4,6-изомера, 5,6-динитробензофуроксан не образует комплексов с основаниями, зато легко вступает с ними в реакции нуклеофильного замещения одной из нитрогрупп, образуя азидо- или аминопроизводные нитробензофуроксана [1, 4], что делает его пригодным для функционализации объектом. При действии анилина на 5,6-динитробензофуроксан продуктом реакции является 5-фениламино-6-нитробензофуроксан.

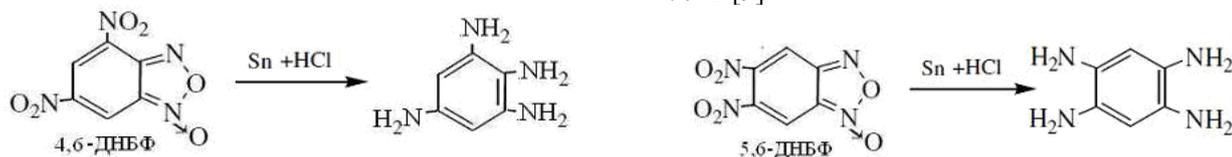


Схема 2. – Восстановление 4,6- и 5,6-ДНБФ оловом в соляной кислоте

Восстановителем, не затрагивающим нитрогруппы, но раскрывающим бензофуроксанный цикл до двух аминогрупп, является иодистый водород [10]. Восстановлению этим методом подвергались 5-хлор-6-нитро-, 5-азидо-6-нитробензофуроксан и 4,6-динитробензофуроксан (схема 3).

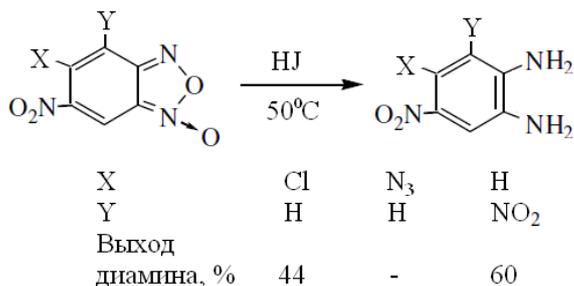


Схема 3. – Восстановление 4,6-ДНБФ в среде йодоводородной кислоты

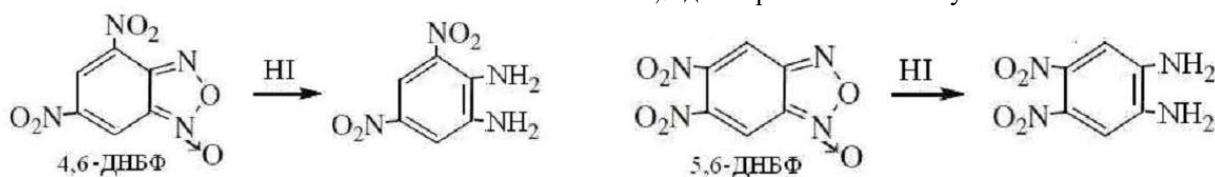


Схема 4. – Восстановление 4,6-ДНБФ и 5,6-ДНБФ в среде йодоводородной кислоты

Полученные диаминодинитробензолы представляют собой нитропроизводные орто-фенилендиамина. Особенности строения, то есть, наличие нитрогрупп в ароматическом ядре и двух аминогрупп в соседних положениях, делают изомеры диаминодинитробензола перспективными синтонами для получения энергоемких соединений гетероциклического ряда, например, производных динитробензимидазола, динитробензотриазола и некоторых других.

Экспериментальная часть

Синтез 4,6- и 5,6-ДНБФ проводили по известным методикам [12, 13]. Восстановление изомеров ДНБФ в среде HI по методике [11]. Строение исходных и

восстановления 4,6- и 5,6-ДНБФ оловом в концентрированной соляной кислоте проходит при комнатной температуре [8]. Для каждого изомера ДНБФ реакция затрагивает как фуроксанный цикл, так и нитрогруппы, и приводит к продуктам полного восстановления - 1,2,3,5- и 1,2,4,5-тетрааминобензолам соответственно (схема 2). Незамещенный бензофуроксан восстанавливается до орто-фенилендиамина в более жестких условиях – при нагревании в течение нескольких часов до 60-70°C [9].

При большом избытке HI (43 моль) азидогруппа восстанавливается до аминогруппы (выход триаминонитробензола 47%), но нитрогруппа не изменяется. Выход 4-хлор-5-нитро-1,2-диаминобензола 44%, выход 3,5-динитро-1,2-диаминобензола, полученного из 4,6-ДНБФ, составил 60% [11]. Восстановление 5,6-ДНБФ таким способом не проводили.

Интересно было рассмотреть влияние строения изомеров ДНБФ на ход этой реакции. Мы воспроизвели литературную методику [11] и провели восстановление 4,6-динитробензофуроксана. Выход 1,2-диамино-3,5-динитробензола составил 68%. Эту же методику мы использовали для восстановления 5,6-динитробензофуроксана. При восстановлении 5,6-ДНБФ в среде йодоводородной кислоты был получен 1,2-диамино-4,5-динитробензол с выходом 50% (схема 4). Ранее таким способом 1,2-диамино-4,5-динитробензол не получали.

полученных соединений установлено методами ИК, ЯМР и масс-спектрологии.

Продукты восстановления перекристаллизовали из этилового спирта. Оба диаминодинитробензола представляют собой темно-красные кристаллические соединения, для которых характерно наличие в ИК-спектре сигналов аминогрупп в области 3500-3350 см⁻¹ и наличие сигналов нитрогрупп в области 1530-1540 и 1300-1330 см⁻¹. Масс-спектры изомеров показали наличие полос с массами m/z 197, что соответствует иону [M-1].

Заключение

Изучено восстановление двух изомеров динитробензофуроксана в среде йодоводородной кислоты. Показано, что восстановление проходит с

раскрытием фуроксанового цикла, но не затрагивает нитрогруппы. Выход 1,2-диамино-3,5-динитробензола 68%, а 1,2-диамино-4,5-динитробензола – 50%. Полученные диаминодинитробензолы являются удобными синтонами для получения энергоемких соединений гетероциклического ряда.

Список литературы

1. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуроксанов: Структура и синтез. Кн. 1 / М.: Наука, 1996.–383 с.
2. Matyáš R., Pachman J. Salts of Benzofuroxan //Primary Explosives. – Springer Berlin Heidelberg, 2013. – P. 167-185.
3. Mehilal, Sikder A.K., Pawar S., Sikder N. Synthesis, characterisation, thermal and explosive properties of 4,6-dinitrobenzofuroxan salts // J. Hazard. Mater. – 2002. – A90. – P. 221-227.
4. Шарнин Г.П. Химия энергоемких соединений. Кн. 2. N-, O-нитро-соединения, фуроксаны, фуразаны, азиды, диазосоединения: учеб. пособие / Г. П. Шарнин, И.В. Фаляхов, Л.М. Юсупова, О.А. Ларионова, Р.З. Гильманов. – Казань: КНИТУ, 2011. – 376 с.
5. Norris W. P., Spear R.I., Read R.W., Explosive Meisenheimer Complexes Formed by Addition of Nucleophilic Reagents to 4,6-Dinitrofurazan 1-Oxide // Aust. J. Chem. – 1983. – V. 36(2). – P. 297-309.
6. Mehilal, Sikder A.K. Sinha R.K., Gandhe B.R. Cost-effective synthesis of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (CL-14) and its evaluation in plastic bonded explosives // J. Hazard. Mater. – 2003. – V. 102(2). – P. 137-145.
7. US4529801 (1985) – Norris W.P. Primary explosive.
8. Drost P. Ueber Nitroderivate des o-Dinitrosobenzols // European Journal of Organic Chemistry. – 1899. – V. 307(1-2). – P. 49-69.
9. Noelting E., Kohn A. // Chem. Ztg. – 1894. – V. 18. – P. 1095-1096.
10. Boyer J.H., Burkis R.S., Toggweiler U. // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – V. 82. – P. 2213-2215.
11. Boyer J.H., Schoen W. // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78. – P. 423-425.
12. Руководство к лабораторному практикуму по синтезу нитросоединений / В.Ф. Жилин, Е.Ю. Орлова, Г.М. Шутов, В.Л. Збарский, Г.Ф. Рудаков, Е.В. Веселова. – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 2007. — 242 с.
13. Šarlauskas J., Anusevičius Z., Misiunas A. Benzofuroxan (Benzo[1,2-c]1,2,5-oxadiazole N-oxide) derivatives as potential energetic materials: studies on their synthesis and properties //Central European Journal of Energetic Materials. – 2012. – V. 9(4). – P. 365-386.

УДК 44.452.1 543.572.3 543.573

Шушпанов А.Н., Казантинова М.М., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ НАФТОХИНОНДИАЗИДНОГО ФОТОРЕЗИСТА

Шушпанов Александр Николаевич, аспирант 3-его года обучения каф. ТСБ, shushpanov@muctr.ru

Казантинова Марина Михайловна, бакалавр 3-его года обучения каф. ТСБ

Васин Алексей Яковлевич, д.т.н., профессор каф. ТСБ

Гаджиев Гарун Гамзатович, к.т.н., ассистент каф. ТСБ

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

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

Для светочувствительного компонента промышленных позитивных фоторезистов (1,2-нафтохинондиазид-5-сульфохлорид, промышленное наименование "Краситель N2") был проведен термический анализ, а также расчетными и экспериментальными методами были определены показатели пожаровзрывоопасности.

Ключевые слова: красители, фоторезистивные материалы, температура воспламенения, термический анализ, пожаровзрывобезопасность, нафтохинондиазиды

STUDY OF FIRE AND EXPLOSIVE CHARACTERISTICS OF NAPHTHOQUINONEDIAZIDE PHOTORESIST

Shushpanov A.N., Kazantinova M.M., Vasin A.Ya., Gadzhiev G.G.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

For the photosensitive component of industrial positive photoresists (1,2-naphthoquinonediazid-5-sulfonyl chloride, commercial name "Dye N2"), was carried out thermal analysis, and fire and explosion hazard characteristics were determined by calculation and experimental methods.

Фоторезистивные материалы и соединения занимают приоритетное положение в широком ряду материалов, используемых в производстве электроники и в полиграфии. В первом случае посредством фоторезистов проводят формирование топологии будущей схемы на печатной плате, во втором – изготавливают печатные формы. Оба процесса представляют собой первое звено в длинной цепи технологических этапов производства. Снижение предполагаемых рисков в области пожаровзрывоопасности уже на начальном этапе производственного цикла является хорошей практикой.

В промышленной форме фоторезисты, как правило, представляют собой композиционную смесь из органических полимеров (основа) и веществ, чувствительных к излучению. В данной работе рассматривается 1,2-нафтохинондиазид-5-сульфохлорид (далее "Краситель N2"). Вещество является часто используемым светочувствительным компонентом таких смесей.

Нафтохинондиазиды представляют большой исследовательский интерес, в том числе и специфичный задачам пожаровзрывобезопасности, за счёт своей сложной нуклеофильной структуры. Например, в двойной связи C=N, присутствующей непосредственно перед ненасыщенной системой N=N, связь сильно поляризована в сторону азота и в конечном итоге такая конструкция является

фактором, обуславливающим высокую реакционную способность и низкую устойчивость [1]. Диазосоединения обладают формальным и химическим сродством с азидами, что выражается в лёгком и интенсивном выделении ими молекулы азота. Этот процесс может сопровождаться взрывом.

Хотя многие диазосоединения устойчивы при комнатной температуре и могут храниться без особых предосторожностей, не следует при работе с ними пренебрегать осторожным подходом и строжайшим соблюдением технических регламентов, основанных на знании пожаровзрывоопасных характеристик.

Данная работа продолжает цикл работ по определению показателей пожаровзрывоопасности веществ [2-4] в том числе полученных новыми методами синтеза [5].

Вещество было получено из ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» с целью исследования его на пожаровзрывоопасность. Краситель N2 представляет собой мелкодисперсный сыпучий желтый порошок. Вещество адгезивных свойств не проявляет, на свету приобретает кирпичный оттенок, что обусловлено его позитивной фоторезистивностью (неполная димеризация до малинового азокрасителя через инденкарбен и инденкетен после отрыва азота, подробнее о данном механизме см. [6]).

Эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_3Cl$.
Молекулярная масса 269 г/моль. Структурная формула вещества приведена на рис. 1.

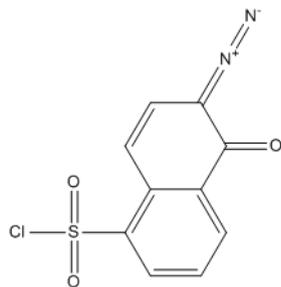


Рис. 1. Структурная формула красителя N2

С помощью ИК-спектроскопии была подтверждена структурная формула исследуемого соединения. У диазосоединений на ИК-спектрограммах присутствует характерный колебательный спектр в районе $2000-2200\text{ см}^{-1}$, связанный с энергетически насыщенной диазогруппой – что и было обнаружено. Результаты исследования (спектрограмма) представлены на рис. 2.

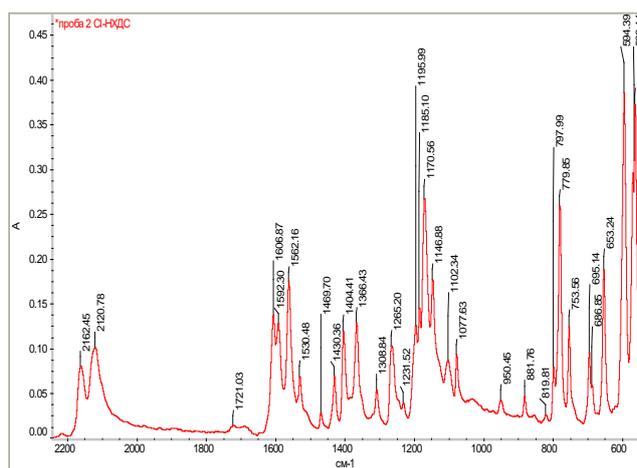


Рис. 2. ИК-спектрограмма красителя N2

На спектрограмме видны характерные волновые числа для следующих групп и связей: валентные колебания N–N в диазидах (2162 и 2120 см^{-1}), деформационные колебания ароматического кольца (1592 , 1530 и 1469 см^{-1}), валентные колебания C=O (1265 см^{-1}) и S=O (1195 и 1170 см^{-1}).

Термогравиметрический анализ образца проводился на дериватографе типа “С” Эрдей-Эрдей-Паулиг [7]. Результаты термогравиметрического анализа красителя N2 представлены на рис. 3.

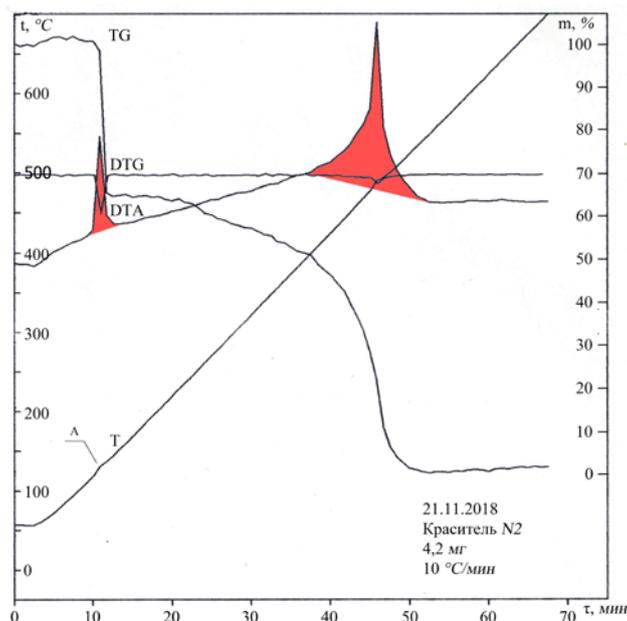


Рис. 3. ТГ-ДТА кривые красителя N2, скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

На дериватограмме обнаруживается резкий экзотермический пик, начинающийся при $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ и достигающий своего максимума при $129\text{ }^{\circ}\text{C}$, связанный с отрывом N_2 , что подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 4 – ослабление интенсивности полос поглощения диазидной группы после термоллиза говорит об акте термораспада через отщепление N_2). Потеря массы при этом составляет 35 %. Присутствие экзотермического пика в указанной температурной области согласуется с литературными данными о термоллизе нафтохинондиазидов [8]. Выделение тепла идёт столь интенсивно, что наблюдается повышение общей температуры в печи прибора, этот эффект регистрируется по краткому отклонению вверх кривой T (точка A). Посредством сопоставления площади пика с площадью пика эталонного образца (аммиачная селитра), удалось оценить величину эффекта, которая составила $571,41\text{ кДж}/\text{кг}$.

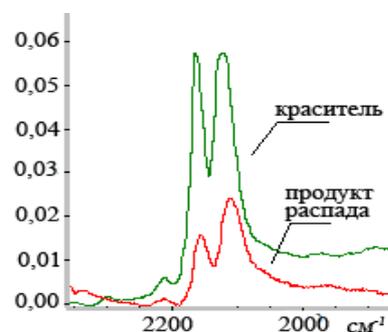


Рис. 4. Наложение полос поглощения диазидной группы: чистого красителя N2 и продукта его термообработки ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение двух минут)

Энтальпия образования исследуемого соединения в газообразной фазе была вычислена квантовым расчетом методом минимизации энергии по нескольким полуэмпирическим гамильтонианам при помощи программы *MOPAC2016* [9]. Среднее значение составило $-120\text{ кДж}/\text{моль}$. Ручные

аддитивные методы в основном оказались неприменимы из-за отсутствия данных для группы $=N^+=N^-$ (в любой возможной резонансной структуре). Аддитивный метод энергии связей удалось применить, но он не показал сходимости, дав результат 83 кДж/моль . Также не удалось экспериментально определить температуры плавления и кипения, т.к. вещество разлагается до плавления. В итоге данные температуры были получены в программе *EPI Suite* [10].

Расчетными методами были получены:

1. Энтальпия плавления по формуле Гамбилла [7] $\Delta H_{\text{пл.}}^{\text{оф}} = 79 \text{ кДж/моль}$;
2. Энтальпия испарения по формуле Трутона [8] $\Delta H_{\text{исп.}}^{\text{о}} = 74 \text{ кДж/моль}$;
3. Энтальпия образования в твердом состоянии с учётом фазовых переходов $\Delta H_{\text{отв.}}^{\text{о}} = -273 \text{ кДж/моль}$;
4. Энтальпия сгорания по закону Гесса $\Delta H_{\text{ст.}}^{\text{о}} = -18,30 \text{ МДж/кг}$ и по методике Коновалова-Хандрика $\Delta H_{\text{ст.}}^{\text{о}} = -18,33 \text{ МДж/кг}$ (сходимость говорит о правильности расчёта, однако в качестве справочных данных рекомендуется использовать данные, полученные при расчёте по закону Гесса).

В ходе исследования получили значение $t_{\text{вспышки}} = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (данный параметр характерен для твердых органических веществ, обладающих способностью к взрывчатому превращению) и выяснили, что до концентрации 500 г/м^3 пылевоздушная смесь не взрывается.

По результатам исследования краситель N2 был отнесен к группе **горючих веществ** и был сделан вывод о том, что его пылевоздушная смесь **пожаровзрывобезопасна**. Однако нельзя пренебрегать склонностью образца ко взрывчатому превращению, что хорошо видно по характеру полученных ТГ-ДТА кривых (наблюдается сильный экзотермический эффект с резкой потерей массы – кривая ТГ на данном участке процесса идёт практически отвесно). Следует продолжить исследования – необходимо получить данные о чувствительности вещества к удару и сдвигу

(тензометрические исследования), а также получить кинетические параметры процесса термолитиза.

Приведённые в статье данные были переданы производителю для разработки нормативов безопасности производства.

Авторы выражают признательность ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева за точность и скорость выполнения аналитических экспериментов (ИК).

Список литературы

1. Мокрушин В.С., Садчикова Е.В. Химия гетероциклических diaзосоединений / В.С. Мокрушин, Садчикова Е.В., Санкт-Петербург: Проспект Науки, 2013. 224 с.
2. Васин А.Я. [и др.]. О взрывоопасности некоторых органических соединений с explosиформными группами // Химическая промышленность сегодня. 2016. (12). С. 50–55.
3. Васин А.Я. [и др.]. Термический анализ и пожаровзрывоопасность новых лекарственных препаратов // Химическая промышленность сегодня. 2018. (5). С. 48–55.
4. Платонова С.А. [и др.]. Пожаровзрывоопасные свойства фенибута и его полупродукта синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 21–25 с.
5. Шушпанов А.Н. [и др.]. Термический анализ и пожаровзрывоопасность полупродуктов синтеза баклофена // Успехи в химии и химической технологии. 2018. С. 83–85.
6. Беднарж Б. [и др.]. Светочувствительные полимерные материалы / Б. Беднарж, А.В. Ельцов, Я. Заховал, Я. Краличек, Т.А. Юрре, под ред. А.В. Ельцов, Ленинград: Химия, 1985. 296 с. ил. с.
7. Paulik J., Paulik F., Arnold M. The derivatograph-C // Journal of thermal analysis. 1987. № 1 (32). С. 301–309.
8. Скопенко В.В., Калибабчук В.А. Светочувствительные диазонафтолы / В.В. Скопенко, В.А. Калибабчук, Киев: Выща школа, 1988. 200 с.
9. Stewart Computational Chemistry, MOPAC2016 // 2016.
10. Agency U.S.E.P. EPI Suite // 2019.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 9 (219)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9