

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIV

№ 9

Москва
2020

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 XXXIV,
У78 № 9 (232). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 126 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2020», XXXIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2020», 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)

Покальчук В.С., Шестаков И.А., Кондакова Ю.В., Магомедбеков Э.П.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИЗОТОПНОГО РАВНОВЕСИЯ ТРИТИЯ В
РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ8**

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

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ СВОБОДНОЙ
И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ11**

Куликова С.А., Иванова Д.О., Тюпина Е.А.

**УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ
ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕПЛО ВЫДЕЛЯЮЩИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.....14**

Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А.

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО И ЩЕЛОЧНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ,
СОРБЦИОННЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ17**

Гришина Я.С., Обручиков А.В.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ИОДНОГО
СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ20**

Линев П.А., Буркова И.В., Магомедбеков Э.П., Фенин А.А.

**ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....23**

Полунин К.С., Кошкина О.А., Арсентьев М.А., Антропова И.Г., Смолянский А.С.

**ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И
МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ПОРОШКООБРАЗНОГО
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА25**

Полунин К.С., Арсентьев М.А., Рындя С.М., Магомедбеков Э.П., Смолянский А.С.

**РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ
СВОЙСТВ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА.....28**

Жариков А.П., Магомедбеков Э.П., Кузнецов В.В.

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ Ga^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+} ПРИРОДНОГО
ИЗОТОПНОГО СОСТАВА С КОНЬЮГАТАМИ, ОРГАНОТРОПНЫМИ К
ПРОСТАТИЧЕСКОМУ СПЕЦИФИЧЕСКОМУ МЕМБРАННОМУ АНТИГЕНУ.....31**

Червяков Н.М., Андреев А.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

**КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ДИОКСИДА УРАНА И
ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОНАТА НАТРИЯ34**

Хтет Йе Аунг, Бояринцев А.В., Степанов С.И., Гозиян А.В. СПОСОБЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА КАРБОНАТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СКАНДИЯ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА.....	37
Нгуен Тхи Иен Хоа, Степанов С.И. СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ La(III) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-ТБФ	40
Нгуен Тхи Иен Хоа, Степанов С.И. СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ Pr(III) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-ТБФ	43
Смирнова А.Д., Вацура Ф.Я., Булгакова П.А., Трошкина И.Д. УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА ИМПРЕГНАТА НА ОСНОВЕ ПЕРВИЧНОГО АМИНА	46
Гакиев А.Л., Вей Мое Аунг, Трошкина И.Д. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫМ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ.....	49
Йе Ко Ко Хтун, Демина А.Ю., Жуков А.В., Чижевская С.В. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОЧЕВИНЫ НА ЛЮМИНЕЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ YAG-0,5%Ce	52
Стюф Э.А., Йе Ко Ко Хтун, Жуков А.В., Вавилов С.В., Чижевская С.В. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ ПЕНТАТИТАНАТА ЛИТИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫМ МЕТОДОМ.....	55
Мосеева В.С., Николаева Е.А., Букин А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА- ВОДОРОД.....	58
Иванов П.И., Пьянин Д.В., Хорошилов А.В. ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА БОРА В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ БОРНАЯ КИСЛОТА В ВОДЕ – ВТОРИЧНЫЙ АМИН	61
Иванов П.И., Пузанова Н.Д., Пьянин Д.В., Хорошилов А.В. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АМИНА НА ЭКСТРАКЦИЮ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР БОРНОЙ КИСЛОТЫ – ТРИОКТИЛАМИН В О- КСИЛОЛЕ	64
Нестерова Н.И., Панюкова Н.С., Леонова М.В., Пшеницын М.Б., Боева О.А. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ МЕДИ И ЗОЛОТА В РЕАКЦИИ ОРТО- ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ	66
Панюкова Н.С., Нестерова Н.И., Леонова М.В., Пшеницын М.Б., Боева О.А. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ МЕДИ И ЗОЛОТА В РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА.....	69

Шикин А.В., Новрузова Д.Д., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА ВОДЫ НА МАССООБМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТНОГО УСТРОЙСТВА МЕМБРАННОГО ТИПА ПРИ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ МЕЖДУ ВОДОРОДОМ И ВОДОЙ.....72

Вораксо И.А., Шушакова А.А., Курчева Т.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ПАРОГАЗОВОГО ПОТОКА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССООБМЕНА МЕЖДУ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ И ВОДОЙ В КОНТАКТНОМ УСТРОЙСТВЕ МЕМБРАННОГО ТИПА.....75

Засыпкина А.А., Кудинова Е.С., Алексеева О.К., Иванова Н.А.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА РАСПЫЛЕНИЯ МАГНЕТРОНА НА СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОГО ПЛАТИНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ.....78

СПЕЦИАЛЬНАЯ ХИМИЯ, ПОЖАРНАЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ (ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО И ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ПОЖАРО- И ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ)

Варламов Е.С., Колесов В.И., Манахова Е.С. Коновалов А.Н.

МОДЕЛЬ ОПТИЧЕСКОГО СРЕДСТВА ИНЦИРИОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРАМИНОВ82

Гармашов А.С., Фролкина М.В., Михеев Д.И., Акинин Н.И.

НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ ЭКОТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ВВ86

Глушко А.Н., Сизов В.А., Денисюк А.П.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОРОХОВ.....89

Готфрид С.Д., Михалёв Д.Б., Сизов В.А.

РАЗРАБОТКА ФЕЙЕРВЕРОЧНЫХ СОСТАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ ОТТЕНКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ.....92

Бажанов Д.А, Гулаков М.Ю., Соколов В.В., Денисюк А.П.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ95

Казантинова М.М., Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г.

ТЕРМОЛИЗ И ФОТОЛИЗ МОНОНАТРИЕВОЙ СОЛИ 1,2-НАФТОХИНОНДИАЗИД(2)-5-СУЛЬФОКИСЛОТЫ.....98

Корнеев О.С., Михалев Д.Б., Сизов В.А.

ПОИСКИ СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ДЫМНОСТИ СОСТАВОВ ФЕЙЕРВЕРОЧНОГО ТИПА.....102

Юдин Н.В. Костин Н.А. Федорченко С.Н.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ИСПАРИТЕЛЬНЫЙ И МЕТОД САМОСБОРКИ105

Нгуен В.З., Калиниченко А.И., Рудаков Г.Ф.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИ(1,2,4,5-ТЕТРАЗИН-3-ИЛ)АМИНОВ108

Пономарёв А. К., Нгуен Зюи Туан, Денисюк А.П.

**ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ АСД-4 НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА
ОСНОВЕ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГРУПП111**

Рыбалко Д.С., Кузнецов Д.А., Ильичева Н.Н., Пчелинцев К.А.

**ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВОГО КАУЧУКА НИТРАТАМИ
ПРОСТЫХ ЭФИРОВ114**

Соколова А.Д., Сизов В.А., Денисюк А.П.

**ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА С УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ НА СКОРОСТЬ И ПАРАМЕТРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ
ВЫСОКОКАЛОРИЙНОГО ПОРОХА117**

Смирнова А. Д., Филатов С.А., Рудаков Г. Ф., Синдицкий В. П.

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 1,3,5,5-ТЕТРАНИТРОГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНА
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ120**

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

УДК 542.66

Покальчук В.С., Шестаков И.А., Кондакова Ю.В., Магомедбеков Э.П.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИЗОТОПНОГО РАВНОВЕСИЯ ТРИТИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Покальчук Вероника Сергеевна, студент 6 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии¹
e-mail ver.pok26@gmail.com

Шестаков Илья Андреевич, Инженер-технолог 3 категории ООО ИНПК "Русские Энергетические Технологии"²

Кондакова Юлия Владимировна, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии¹

Магомедбеков Эльдар Парпачевич, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² ООО ИНПК "Русские Энергетические Технологии", Москва, Россия.

Тритий образуется на предприятиях ядерного топливного цикла, в лабораториях, которые занимаются изучением трития и его соединений. Прогнозируемое МАГАТЭ увеличение атомных станций приведет к увеличению объемов водных потоков, загрязненных тритием. На данный момент не существует эффективных экономичных способов очистки тритийсодержащей воды. Одним из перспективных методов считается ректификация загрязнённой воды под вакуумом с применением различных высаливающих агентов с целью интенсификации процесса.

Ключевые слова: тритий, ректификация, РАО, статистическая термодинамика.

DETERMINATION OF TRITIUM ISOTOPE EQUILIBRIUM CONSTANTS IN SOLUTIONS OF METAL SALTS

Pokalchuk Veronika Sergeevna, Shestakov Ilya Andreevich, Kondakova Yulia Vladimirovna, Magomadbekov Eldar Parpachevich

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

² LLC ISPK "Russian Energy Technologies", Moscow, Russia.

Tritium is formed at nuclear fuel cycle plants and laboratories that study tritium and compounds. The increase in nuclear power plants projected by the IANE will lead to an increase in the volume of water flows contaminated with tritium. Currently, there are no effective, cost-effective ways to purify tritium-containing water. One of the promising methods is the rectification of tritium water under vacuum with the use of salting agents to intensify the process.

Keywords: tritium, rectification, radioactive waste, quantum chemistry, statistical thermodynamics

Тритий – один из самых значимых биологически радионуклидов. Тритий является сверхтяжелым изотопом водорода и, следовательно, может входить в состав многих органических соединений, в том числе и биологически важных. Его радиоактивный β -распад приводит к нарушению молекулярных структур и межмолекулярных связей под действием собственного β - излучения, а также в результате превращения трития в изотоп гелия-3.

Наиболее весомым источником поступления трития в окружающую среду является атомная промышленность и ядерная энергетика, в частности, ядерные реакторы и заводы по обработке отработанного ядерного топлива. Тритий относится к числу важнейших дозообразующих радионуклидов, характеризующих и определяющих радиационную обстановку в районах расположения предприятий ядерного топливного цикла. В процессе деятельности предприятий ЯТЦ тритий выбрасывается в составе газо-аэрозольных отходов в атмосферу и с жидкими отходами в поверхностные и подземные воды, увеличивая уровни содержания этого радионуклида в окружающей среде [1-3]. Для

снижения поступления трития в окружающую среду необходимо проводить очистку от трития жидких, в частности, водных технологических потоков. Одним из наиболее экологически безопасных и технологичных методов детритизации является ректификация воды под вакуумом [4-5]. Основным недостатком данного метода является близкая к единице величина однократного разделительного эффекта, обусловленная малым различием в изотопном составе пара и воды [6].

Существует ряд работ, в которых изучались распределение изотопов водорода между фазами при парожидкостном равновесии для водных солевых растворов, но основным объектом исследования являлся дейтерий [7-10].

В данной работе изучалось распределение трития между свободной водой, связанной водой в растворах хлорида никеля. Для этого был разработан метод, основанный на разделении смеси при ее перегонке с дальнейшим анализом состава кубового остатка и конденсата. Для обработки результатов измерений была разработана математическая модель, представляющая собой результат решения уравнения

материального баланса и динамики испарения в системе «свободная вода – связанная вода – растворенное вещество». Согласно этой модели, если исследуемое растворенное вещество не содержит атомов водорода, доступных для изотопного обмена, то уравнение вакуумной дистилляции имеет вид (1):

$$\ln R_A = \ln \left(\frac{A_0}{A_L} \right) = \int_{x_0}^{x_L} \frac{dx_m}{x_m(1-x_m)} \cdot \frac{1}{\alpha} = I(x_0, x_L) \quad (1)$$

Где α -коэффициент разделения в системе водяной пар-раствор соли;

α_1 – коэффициент разделения трития между свободной водой и равновесным паром;

A_0 – начальная активность воды в исходном растворе;

A_L – активность кубового остатка;

x_0 – концентрация дистиллята;

x_L – концентрация соли в кубовом остатке

x_m – концентрация соли в исходном растворе;

X^N – вероятности нахождения молекулы воды в гидратном состоянии.

Коэффициент разделения α в системе «водяной пар – водный раствор соли» рассчитывается по формуле (2):

$$\alpha = \alpha_1 \cdot \left[1 + X^N \left(\exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) - 1 \right) \right] \quad (2)$$

Интегрируя $I(x_0, x_L)$, решение уравнения динамики испарения (1) сводится к определению параметров – ΔG и N до достижения минимального среднеквадратичного отклонения между правой и левой частями уравнения (1). Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результат подбора параметров для решения уравнения динамики испарения в системе свободная вода, связанная вода, растворенное вещество.

N	ΔG , Дж/моль
0,9	600

Чтобы наглядно продемонстрировать величину рассогласования правой и левой части уравнения (1) был построен график в координатах « $|\ln R_A| - I(x_0, x_L)$ » (рис.1).

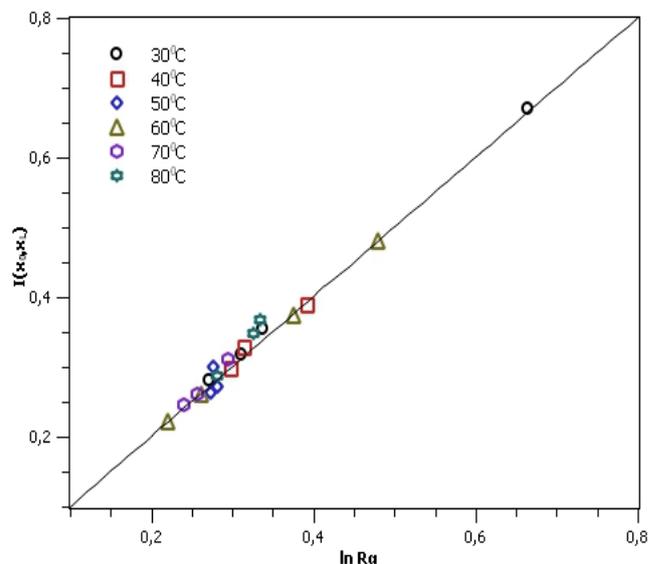


Рис. 1. График зависимости « $|\ln R_A| - I(x_0, x_L)$ » для $NiCl_2$

Полученные результаты решения уравнения (2) представлены на графике в координатах «коэффициент разделения Н-Т (α) – моляльность соли» (рис.2). Можно отметить, что коэффициент разделения возрастает с увеличением концентрации соли. При этом наибольший коэффициент характерен для наименьшей температуры.

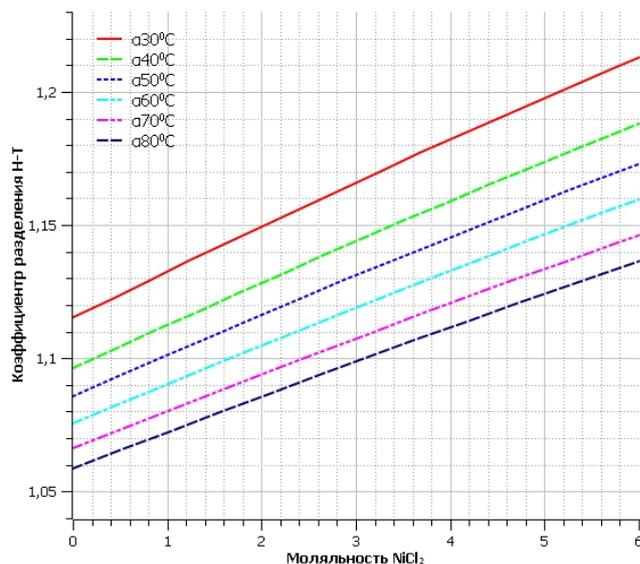


Рис.2. Зависимость коэффициента разделения от моляльности $NiCl_2$.

Таким образом можно сделать вывод о том, что растворение в воде соли металла увеличивает коэффициент разделения трития между жидкостью и равновесным паром при всех температурах. При этом коэффициент разделения зависит от моляльности растворенной соли в общем случае нелинейным образом. Усиление термодинамического изотопного эффекта при добавлении к воде соли металла может быть использовано для очистки водных сред,

загрязненных тритием из водных технологических потоков методом солевой ректификации.

Работа выполнена в рамках соглашения ГЗ 075-03-2020-232/3 (ГЗ FSSM-2020-0004)Пр

Список литературы

1. Fairlie I. Tritium Hazard Report: Pollution and Radiation Risk from Canadian Nuclear Facilities. Greenpeace. June 2007. 92 p.
2. Розенкевич М.Б., Букин А.Н., Марунич С.А., Пак Ю.С., Магомедбеков Э.П. Состояние разработки технологии детритизации жидких и газовых отходов, возникающих при переработке ОЯТ в России // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2013. № 1 (76). С. 159-171.
3. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Белкин Д.Ю. Проблемы трития на ядерных энергетических установках // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация. 2018. Т.-. Вып. 80. С. 4 – 35.
4. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Белкин Д.Ю., Сарычев Г.А. Методы изотопной очистки водных технологических потоков на ядерных установках // Химическая промышленность сегодня. 2018. Вып. 3. С. 22 – 31.
5. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н. Ректификация воды как метод детритизации тяжеловодного замедлителя // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51, № 4. С. 376–383.
6. 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.
7. Kakiuchi M. Distribution of isotopic water molecules, H₂O, HDO, and D₂O, in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000. Vol. 64. No. 9. p. 1485-1492.
8. Driesner T., Ha T.-K., Seward T. M. Oxygen and hydrogen isotope fractionation by hydration complexes of Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, F⁻, Cl⁻, and Br⁻. A theoretical study // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000. Vol. 64, No. 17, p. 3007-3033.
9. Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., Вошкин А.А., Магомедбеков Э.П. Распределение изотопов водорода между фазами при парожидкостном равновесии водных солевых растворов // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54, № 1. С. 3–9.
10. Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., Растунова И.Л., Магомедбеков Э.П. Фракционирование изотопов воды D/H и ¹⁸O/¹⁶O в насадочной ректификационной колонне // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 267-275.

УДК 542.66

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

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ СВОБОДНОЙ И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Покальчук Вероника Сергеевна, студент 6 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии на их основе
e-mail ver.pok26@gmail.com

Кондакова Юлия Владимировна, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиэкологии
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Шестаков Илья Андреевич, инженер-технолог 3 категории
ООО ИИПК "Русские Энергетические Технологии", Москва, Россия.

Теоретическая возможность концентрирования трития в гидратных оболочках отдельных ионов оценивалась методом квантовой статистики. Для этого проводились расчеты силового поля в молекулах воды, в катионных и анионных кластерах. Расчеты вели с помощью программы Orca методом функционала плотности.

Ключевые слова: тритий, ректификация, РАО, статистическая термодинамика.

FRACTIONATION OF HYDROGEN ISOTOPES BETWEEN HYDRATED AND FREE WATER MOLECULES IN AN AQUEOUS SOLUTION OF METAL SALTS

Pokalchuk Veronika Sergeevna, Shestakov Ilya Andreevich*, Kondakova Yulia Vladimirovna

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

* LLC ISPK "Russian Energy Technologies", Moscow, Russia.

The theoretical possibility of tritium concentration in the hydrate shells of ions was estimated by the method of quantum statistics. Force fields in water molecules, cationic and anion clusters were calculated. Calculations were performed using the Orca program with the density functional method

Keywords: tritium, rectification, radioactive waste, quantum chemistry, statistical thermodynamics

В настоящее время большой проблемой является очистка тритийсодержащих РАО. Некоторые отходы (например, тритиевая вода) высокой активности могут подвергаться концентрированию и повторному использованию. То, что не может быть повторно использовано, предлагают кондиционировать для постоянного хранения. Но данный подход малоэффективен, так как тритий способен диффундировать через стенки контейнеров. Другие отходы (например, адсорбенты трития, загрязненные тритием порошки и материалы, а также загрязненные тритием детали машин и приборов), занимающие большой объем с низкой активностью трития, должны храниться под постоянным наблюдением. В настоящий момент, отвалы потоки тритиевой воды разбавляют и сливают в океан. Поэтому необходимо проводить исследования в области методов обращения с большим количеством РАО, содержащих тритий.

Перспективным методом считается ректификация с использованием различных экстрагентов, т.е. так называемая «солевая» ректификация. Для возможности эффективного использования данного метода обращения с РАО необходимо определить коэффициенты разделения в системе, в которой будет происходить разделение тяжелых изотопов водорода. Для выбора системы с получением наибольшего разделительного эффекта необходимо проводить большую аналитическую работу. Наиболее современным и точным

теоретическим методом для определения коэффициентов разделения в настоящий момент являются методы квантовой химии и статической термодинамики.

Расчёты выполнялись в программном комплексе ORCA [1, 2]. Расчёты проводились в рамках теории функционала плотности из-за нетребовательности расчётов данного уровня к вычислительным мощностям и возможности подбора функционала, дающего наиболее точные результаты для исследуемых молекул. Для определения термодинамики исследуемых молекул, в соответствии с рекомендациями группы S. Grimme, данными в работе [3], был выбран гибридный функционал PBE0 с тройным дзета-базисным набором [4], параметризованный для прецизионных расчётов термодинамики молекул и нековалентных взаимодействий. Расчёт исследуемых молекул проводился с использованием поля растворителя C-PCM [3] и SMD. Все расчёты выполнялись с поправкой по схеме затухания Бекке-Джонсона. Для расчётов использовались базисные функции def2-семейства, с использованием приближения RIJCOSX и универсального вспомогательного базиса def2/J.

При расчёте на атомы водорода назначались уменьшенные дважды валентнорасщепленные базисные наборы def2-SVP, для атомов тяжелее водорода — трижды валентнорасщепленные базисные наборы без учета f-орбиталей def2-TZVPP(-f). Последовательно проводился расчёт

оптимальной геометрии молекулы и нормальных колебаний.

Как показали предварительные расчеты, при окружении катиона четырьмя, шестью и восьмью молекулами воды результатом оптимизации являются объемные структуры с правильным (тетраэдрическим или октаэдрическим) расположением вокруг него атомов кислорода. Аналогично, для гидратированного аниона при оптимизации геометрии была получена правильная октаэдрическая структура с координационными числами от 3 до 6.

Были рассчитаны частоты колебаний для изотопомеров гидратированных ионов, где неэквивалентные атомы водорода были замещены на атом трития. При расчете сумм по состояниям и их соотношений было обнаружено, что колебания молекул воды относительно Ca^+ и An^- также вносят некоторый вклад в эти значения. Константы K_k , соответствующие различным положениям замещения, были усреднены для расчета α_{12} (1):

$$\ln \alpha_{12} = \sum_k w_k \ln K_k, \quad (1)$$

где w_k – статистический вес;
k-того положения.

Константы равновесия реакций изотопного обмена (2) выражали как отношение произведений сумм по состояниям продуктов реакции и реагентов:

$$K = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}} \times Q_{\text{T-кластер}}}{Q_{\text{HTO}} \times Q_{\text{H-кластер}}}, \quad (2)$$

В качестве кластеров по отдельности рассматривались катион и анион окруженные молекулами воды. Для суммы по состояниям каждого иона и ионной пары использовалась формула приближения независимых гармонических осцилляторов (3):

$$Q = \frac{1}{s} \prod_{i=1}^{N_{\text{виб}}} \frac{e^{-\frac{h\omega_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\omega_i}{2kT}}}, \quad (3)$$

где \hbar – постоянная Планка;
k – константа Больцмана;
T – абсолютная температура;
 ω_i – частота колебания;
 $N_{\text{кол}}$ – число колебательных степеней свободы;
s – число симметрии молекулы.

Поступательные и вращательные суммы по состояниям не включались в расчет, так как в жидкости соответствующие виды движений приобретают характер межмолекулярных колебаний с низкими частотами, практически не дающими вклада в константу равновесия.

Результаты расчетов констант равновесия для реакции обмена тритием между отдельными ионами и водой представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Константы равновесия реакции замещения водорода тритием в отдельных ионах при различных температурах, K

Ион	303	313	323	333	343	353
K^+	1,348	1,338	1,33	1,322	1,314	1,308
Ni^{+2}	1,342	1,327	1,314	1,302	1,291	1,282
Zn^{+2}	1,326	1,317	1,31	1,303	1,297	1,291
Na^+	1,318	1,309	1,301	1,293	1,286	1,280
Li^+	1,267	1,261	1,256	1,251	1,247	1,243
Cl^-	1,413	1,396	1,382	1,368	1,356	1,345
F^-	1,339	1,326	1,314	1,304	1,295	1,286
NO_3^-	1,457	1,737	1,419	1,403	1,388	1,375
CO_3^-	1,210	1,199	1,189	1,181	1,173	1,166
CH_3COO^-	1,434	1,414	1,396	1,380	1,365	1,352

Рассчитанные константы равновесия для реакций обмена тритием между молекулами воды и ионами лежат в диапазоне от $\sim 1,21$ до $\sim 1,46$ (т.е. > 1 в исследованном температурном интервале). Для наглядности, рассчитанные константы нанесены на графики зависимости логарифма константы равновесия от обратной температуры для катионов для анионов (рис 1-2).

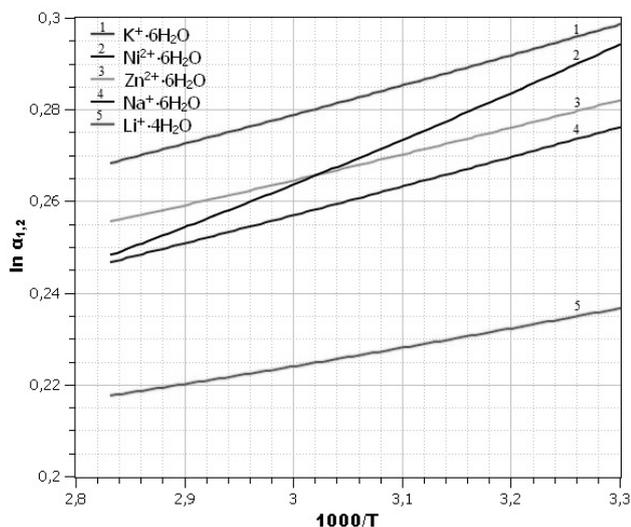


Рис 1. График зависимости константы равновесия от температуры для катионов

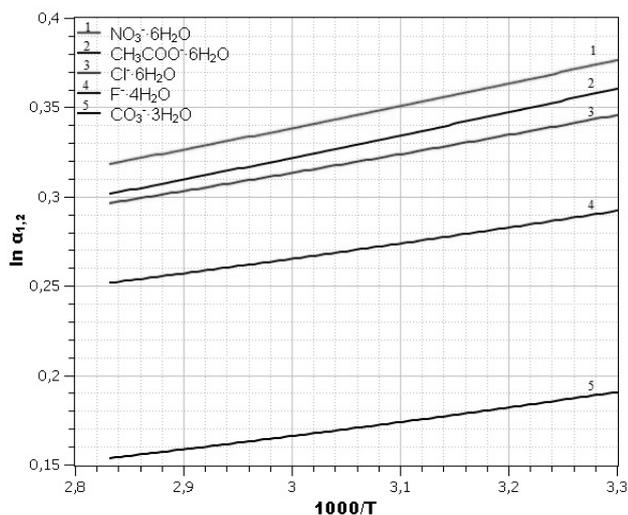


Рис 2. График зависимости константы равновесия от температуры для анионов

Это говорит о том, что во всех представленных реакциях замещения происходит смещение изотопного равновесия в сторону образования тритиевых форм. Наблюдается увеличение коэффициента разделение в ряду катионов $K^+ > Na^+ > Li^+$; $Zn^{2+} > Ni^{2+}$, анионов $NO_3^- > CH_3COO^- > Cl^- > CO_3^-$. Усиление термодинамического изотопного эффекта при добавлении к воде соли металла может быть использовано для очистки водных сред загрязненных тритием из водных технологических потоков методом солевой ректификации.

Список литературы

1. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2018. Vol. 8. №. 1. P. e1327.
2. Goerigk L., Grimme S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions //Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. Vol. 13. №. 14. P. 6670-6688.
3. Zhao Y., Truhlar D. G. Design of density functionals that are broadly accurate for thermochemistry, thermochemical kinetics, and nonbonded interactions //The Journal of Physical Chemistry A. 2005. Vol. 109. №25. P. 5656-5667.
4. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model //The Journal of Physical Chemistry A. 1998. Vol. 102. №. 11. P. 1995-2001.

УДК 621.039.73

Куликова С.А., Иванова Д.О., Тюпина Е.А.

УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Куликова Светлана Анатольевна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии, e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru;

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

Иванова Дарья Олеговна, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии

Тюпина Екатерина Александровна, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии

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

В работе получены образцы магний-калий-фосфатного компаунда, содержащие имитатор высокоактивных отходов после переработки отработавшего ядерного топлива водо-водяного энергетического реактора с мощностью 1000 МВт (ВВЭР-1000). Изучена термическая устойчивость компаундов по изменению их механической прочности и водостойкости в соответствии с действующими нормативными требованиями. Показано, что компаунд можно использовать для отверждения радиоактивных отходов при условии, что разогрев компаунда будет ниже 450°C.

Ключевые слова: магний-калий-фосфатный компаунд, радиоактивные отходы, цезий, отверждение, тепловыделение, механическая прочность, гидротермическая устойчивость.

STABILITY OF MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE COMPOUND FOR SOLIDIFICATION OF HEAT EMITTING RADIOACTIVE WASTE

Kulikova Svetlana Anatolyevna *, Ivanova Daria Olegovna, Tyupina Ekaterina Aleksandrovna

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

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

Samples of a magnesium potassium phosphate compound, containing a high-level waste surrogate after reprocessing of spent nuclear fuel of 1000 MW water-water energetic reactor with (WWER-1000), were obtained in this work. The thermal stability of the compounds based on the changes in their mechanical strength and water resistance in accordance with current regulatory requirements was studied. It was shown, that the compound can be used to solidification of radioactive waste, provided that the heating of the compound is below 450°C.

Key words: magnesium potassium phosphate compound, radioactive waste, cesium, solidification, heat emission, mechanical strength, hydrothermal stability.

Введение

При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) различного уровня активности. Особое внимание при обращении уделяют высокоактивным отходам (ВАО) из-за их высокой радиационной опасности и биологической токсичности радионуклидов. Для временного контролируемого хранения и последующего окончательного захоронения ВАО должны быть иммобилизованы в твердый компаунд, что будет способствовать радиоэкологической безопасности для окружающей среды. Такой компаунд должен обладать устойчивостью [1], в том числе термической в связи с его возможным значительным разогревом за счет тепловыделения радионуклидов ВАО, обусловленного в значительной мере радиационным распадом продуктов деления – изотопов цезия и стронция (^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr), активность которых вносит основной вклад в суммарную активность ВАО.

Ранее в работах [2-10] было показано, что компаунд на основе магний-калий-фосфатной

(МКФ) матрицы $\text{MgKPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, которая образуется при комнатной температуре и атмосферном давлении, а также является аналогом природного минерала К-струвит [11], является перспективным материалом для иммобилизации различных типов ЖРО, в том числе ВАО, в широком диапазоне их pH с высокой физико-химической устойчивостью полученных компаундов.

Целью данной работы является изучение термической устойчивости образцов магний-калий-фосфатного компаунда, которую оценивали по изменению его механической прочности и водостойкости.

Экспериментальная часть

Имитатор ВАО, образующихся после переработки ОЯТ реакторных установок ВВЭР-1000, был приготовлен путем растворения нитратов основных компонентов отходов в водном растворе азотной кислоты с концентрацией HNO_3 – 3.2 моль/л, молибден добавляли в форме MoO_3 . Химический состав полученного имитатора ВАО был следующий, г/л: Nd – 46.1; Sr – 4.3; Ba – 2.0; Na – 11.6; Cs – 9.8; U – 3.4; Mo – 0.4; Zr – 9.3; Cr – 3.3; Ni – 0.6; Fe – 1.1.

Подготовку имитатора ВАО к отверждению проводили путем его нейтрализации до разного значения pH (2,1; 4,8; 7,1) раствором гидроксида натрия с концентрацией 13,6 моль/л.

Образцы МКФ компаундов синтезировали при комнатной температуре согласно методике, ранее приведенной в работе [4], при следующем соотношении $MgO : H_2O : K_2HPO_4 = 1 : 2 : 3$. Для этого использовали прокаленный при $1300^\circ C$ в течение 3 ч MgO , характеристики которого приведены в работе [12], и K_2HPO_4 размолотый до размера частиц 0,15-0,25 мм. Для повышения устойчивости компаунда к выщелачиванию цезия использовали его перевод в нерастворимое соединение путем взаимодействия гексагидрата нитрата никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) с тригидратом гексаациоферрата (II) калия ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) в растворе имитатора ВАО в количестве 1,0% от массы компаунда в стехиометрическом количестве. В качестве армирующей добавки для повышения механической прочности компаунда использовали волластонит (FW-200, Nordkalk) с размером частиц 0,07-0,16 мм, наполнение – 23,0 масс.%. Полученные образцы размером $3 \times 1 \times 1$ см выдерживались при комнатной температуре и атмосферном давлении не менее 14 суток для набора прочности.

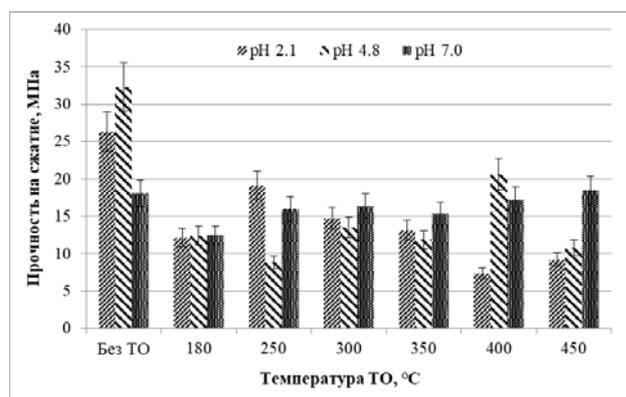
МКФ компаунды подвергали термической обработке до постоянного веса при $180^\circ C$ в течение 6 ч в муфельной печи «SNOL 30/1300» (AB UMEGA GROUP, Литва) с целью удаления связанной воды, что позволяет минимизировать риск взрывоопасного образования радиолитического водорода в условиях временного хранения или захоронения ВАО, как было показано в работе [4]. Для изучения термической устойчивости МКФ компаундов образцы подвергали термообработке (ТО) при различных температурах в интервале ($250-450^\circ C$) в течение 4 ч. Скорость нагрева $4^\circ C/мин$, охлаждение образцов происходило в отключенной печи.

Прочность на сжатие и изгиб образцов МКФ компаундов определяли в соответствии с ГОСТ 310.4-81 [13] при использовании разрывной машины ИР 5047-50 (ОАО «ТОЧПРИБОР», Россия). Водостойкость оценивали по выщелачиванию компонентов из МКФ компаундов в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [14]. Условия теста: монолитные образцы ($S=14 \text{ см}^2$); выщелачиватель – бидистиллированная вода (pH 6.6 ± 0.1 , объем – 100 мл); температура ($25 \pm 3^\circ C$); продолжительность выщелачивания – 28 суток. Содержание компонентов, выщелоченных из образцов МКФ компаундов, в выщелатах определяли методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС- и АЭС-ИСП) (спектрометры X Series2 и iCAP-6500 Duo, соответственно, Thermo Scientific, Великобритания).

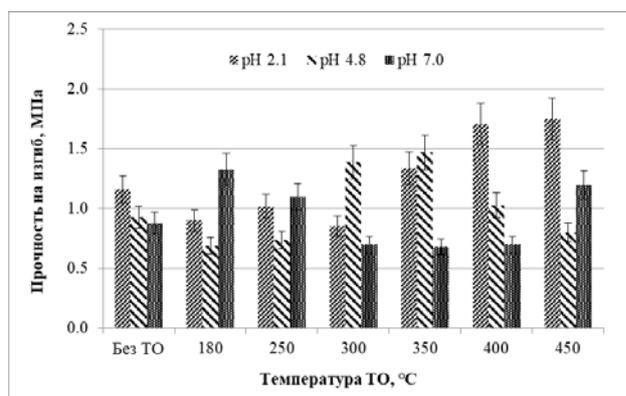
Результаты и обсуждение

Полученные данные прочности на сжатие и изгиб МКФ компаундов в зависимости от

температуры его термообработки и от pH отверждаемого имитатора ВАО представлены на рисунке 1.



а



б

Рис.1. Механическая прочность МКФ компаундов: а - прочность на сжатие, б - прочность на изгиб

Установлено, что при отверждении нейтрализованного имитатора ВАО в виде раствора (pH 2,1) или раствора с небольшим осадком (pH 4,8) прочность на сжатие образцов больше в 1,5-1,8 раза, чем при отверждении нейтрализованного имитатора ВАО в виде суспензии (pH 7,1) однако после удаления связанной воды из образцов при 180° прочность на сжатие снижается до 12,2...12,5 МПа и становится на одном уровне вне зависимости от pH отверждаемого имитатора (рис.1а). Отмечено, что наименьшая разница прочности на сжатие компаундов (в 1,5 раза) до и после удаления связанной воды у образцов после отверждения суспензии (pH 7,1), а также вне зависимости от температуры их термообработки ($250-450^\circ C$) прочность на сжатие составляет около 15,5...18,5 МПа (рис.1а). Форма отверждаемого имитатора ВАО не влияет на прочность на изгиб образцов МКФ компаунда, которая находится в интервале 0,9...1,2 МПа, а также прочность на изгиб практически не зависит от температуры и составляет 0,7...1,8 МПа (рис.1б). Показано, что после термообработки компаундов при температуре 450° наиболее устойчивым оказался образец МКФ компаунда, полученный после отверждения имитатора ВАО в виде суспензии (pH 7,1), прочность на сжатие

составила $18,5 \pm 1,9$ МПа (рис.1а), что значительно превышает нормативные требования НП-019-05 к стеклоподобному компаунду (не менее 9 МПа) [1]. В то время как прочность на изгиб практически не изменяется и составляет $1,2 \pm 0,1$ МПа (рис.1б).

При изучении водостойкости МКФ компаундов после удаления связанной воды при 180°C и последующей их термообработки при 450°C показано, что выщелачивание Sr и Nd из образцов уменьшается и степень выщелачивания становится около 0,01%. При этом дифференциальная скорость выщелачивания Sr и Nd из компаундов составляет $1,9 \cdot 10^{-6}$ и $6,9 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут), соответственно. Скорость выщелачивания Sr из МКФ компаунда приближается к требованиям НП-019-15 [1] для стеклоподобного компаунда (скорость выщелачивания ⁹⁰Sr не более $1,0 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут)). В то же время отмечено, что дифференциальная скорость выщелачивания Cs из МКФ компаунда после термической обработки при 180° соответствует требованиям НП-019-15 [1] для стеклоподобного компаунда (скорость выщелачивания ¹³⁷Cs не более $1,0 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут)), однако после термической обработки при 450° скорость выщелачивания цезия увеличивается и составляет $6,4 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), что немного выше нормативных требований НП-019-15. Это может быть связано с разложением ферроцианида никеля-цезия при данной температуре.

Таким образом, показано, что МКФ компаунд можно использовать для отверждения тепловыделяющих радиоактивных отходов при условии, что разогрев компаунда, который возможен за тепловыделения радионуклидов в отходах, будет ниже 450°C .

*Исследование выполнено за счет гранта
Российского научного фонда (проект № 16-13-
10539).*

Список литературы

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15). М.: Ростехнадзор, 2015. – 22 с.
2. Wagh A.S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. – 2nd ed. Elsevier: Amsterdam, 2016. – 422 p.
3. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Ваг А.С., Мэлони М.Д., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий-фосфатные матрицы

для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 1. С. 56-62.

4. Vinokurov, S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F. Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // Nucl. Eng. Technol. 2019. Vol. 51, № 3. P. 755–760.

5. Kulikova S.A., Belova K.Y., Tyupina E.A., Vinokurov S.E. Conditioning of Spent Electrolyte Surrogate LiCl-KCl-CsCl Using Magnesium Potassium Phosphate Compound // Energies. 2020. Vol. 13, № 8. P. 1963.

6. Shkuropatenko V.A. High level wastes immobilization in ceramic and hydrated phosphate matrix // East Eur. J. Phys. 2016. Vol. 3, № 1. P. 49-60.

7. Zhenyu, L. Hongtao W., Yang H., Tao Y., Zhongyuan L., Shuzhen L., Haibin Z Rapid solidification of Highly Loaded High-Level Liquid Wastes with magnesium phosphate cement // Ceram. Int. 2019. Vol. 45, № 4. P. 5050-5057.

8. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий фосфатная матрица для отверждения среднеактивных отходов, содержащих актиниды и нитрат аммония // Радиоактивные отходы. 2018. № 2(3). С. 105-113.

9. Куликова С.А., Белова К.Ю., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. Гидролитическая устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы, содержащей уран и лантан. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 10 (191). С. 25-27.

10. Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. Иммобилизация хлоридных отходов от пирохимической переработки ОЯТ с использованием магний-калий-фосфатной матрицы // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33, № 1 (211). С. 36-37.

11. Graeser S., Postl W., Bojar H.-P., Berlepsch P., Armbruster T., Raber T., Ettinger K., Walter F. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral // Eur. J. of Mineral. 2008. Vol. 20, № 4. P. 629-633.

12. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Тюпина Е.А. Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 4. С. 450-457.

13. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии (с Изменениями N 1, 2). – М.: Государственный стандарт СССР, 1983. – 11 с.

14. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России, 2003. – 8 с.

УДК 621.039.73

Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО И ЩЕЛОЧНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ, СОРБЦИОННЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ

Прядко Артем Викторович, аспирант 1 года обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; e-mail: apryadko@muctr.ru

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

Закусин Сергей Вячеславович, младший научный сотрудник,

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН).

Работа построена на изучении структуры монтмориллонитов, сорбционных и поверхностных свойств бентонитов двух месторождений (Таганское и 10-й Хутор), которые могут быть рассмотрены для использования в качестве материалов инженерных барьеров безопасности при захоронении радиоактивных отходов. Установлено, что изменение строения слоя монтмориллонитов при кислотном воздействии приводит к уменьшению сорбционной способности несмотря на значительное увеличение удельной поверхности. При этом, воздействие растворов щелочей не приводит к разрушению структуры монтмориллонита и величина емкости катионного обмена не изменяется.

Ключевые слова: бентонит, кислотная и щелочная модификация, структура, поверхность, сорбция.

INFLUENCE OF ACID AND ALKALI IMPACT ON STRUCTURE SORPTION AND SURFACE PROPERTIES OF BENTONITES

Przyadko Artem Viktorovich, Tyupina Ekaterina Alexandrovna, Zakusin Sergey Vyacheslavovich*

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

* Institute of Geology of Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences (IGEM RUS), Moscow, Russia

The work is based on investigating of montmorillonite structure, sorption and surface properties of bentonites of two deposits (Taganskoe and 10th Khutor), which may be considered for use as engineering safety barriers materials for nuclear waste disposal. Changes in montmorillonite layer structure during acid impact were found to cause the decrease of sorption capacity despite the significant increase of specific surface area. However, impact of alkali solutions does not cause collapse of montmorillonite structure and cation exchange capacity value does remain the same.

Keywords: bentonite, acid and alkali modification, structure, surface, sorption.

Введение

Бентонит находит широкое применение в атомной промышленности. Например, бентониты могут быть использованы при очистке жидких органических отходов от радионуклидов Cs [1 – 4]. Добавка бентонита в цементную матрицу с РАО позволяет повысить эффективность удержания радионуклидов [5 – 7], в том числе при иммобилизации в цементе органических отходов [8]. Большинство существующих в данный момент проектов и концепций захоронения ВАО предполагают противомиграционные барьеры с использованием бентонитовых глин [9, 10].

Монтмориллонит (основной компонент бентонитовых глин) относится к классу слоистых алюмосиликатов группы диоктаэдрических смектитов и представляет собой слой 2:1, состоящий из Si-O тетраэдрических сеток, сочлененных посередине с Al-OH октаэдрической сеткой. Ввиду изоморфных замещений Al³⁺ на Mg²⁺ и Fe²⁺ в октаэдрических сетках (преимущественно) и небольшой доли изоморфных замещений Si⁴⁺ на Al³⁺ в тетраэдрических сетках, слой монтмориллонита имеет отрицательный заряд, который нейтрализуется

обменными межслоевыми гидратированными катионами Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и др. Такая структура обеспечивает возможность сорбции катионов как на внутренней поверхности минералов, так и на внешней [11 – 13]. Одной из важнейших характеристик сорбционной способности глин является ёмкость катионного обмена (ЕКО), которая показывает общее количество катионов на 100 г породы, удерживаемых глиной и способных к обмену с катионами контактирующей жидкой фазы.

В ходе использования бентонит может подвергаться различным разрушающим воздействиям. При воздействии неорганической кислоты происходит переход бентонита в H⁺-форму. Протоны атакуют октаэдрические позиции, что влечёт за собой вымывание октаэдрических катионов, тем самым разрушается слоистая структура монтмориллонита, формируется аморфный кремнезём и увеличивается пористость породы [14, 15]. Влияние щелочной среды изучено меньше [3, 16, 17], но данные исследования важны для возможной изоляции цементных компаундов с РАО, имеющих высоко щелочную среду.

Экспериментальная часть

В работе использовали природные бентониты месторождений Таганское (Казахстан) и 10-й Хутор (республика Хакасия). Условия воздействия подбирали для максимального разрушения структуры [18]. Кислотную модификацию проводили с использованием концентрированной (13М) HNO_3 [14], щелочную – с помощью 0,5 М раствора KOH [19]. В обоих случаях процесс протекал при соотношении фаз Т:Ж = 1:6, температуре 90°C и постоянном перемешивании в течение 5 часов. По окончании воздействия взвесь центрифугировали при 7000 об/мин в течение 10 минут с последующей декантацией супернатанта.

Глину отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции жидкой фазы, высушивали и измельчали. Измерение удельной поверхности образцов проводили на установке Quadrasorb SI/Kr. Адсорбцию проводили при температуре жидкого азота (77.35 К) [14]. ЕКО определяли по адсорбции триэтилентетраминового комплекса меди (II) (Cu-trien) [20].

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены поверхностные и емкостные характеристики природных, кислотно-модифицированных и щелочно-модифицированных бентонитов исследованных месторождений.

Таблица 1. Поверхностные и емкостные характеристики бентонитов месторождения Таганское и 10-й Хутор

Образец, тип обработки	Удельная площадь поверхности S , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Площадь поверхности S , м ² /г			ЕКО, мг-экв/100 г	
				микропоры	мезо-и макропоры	Σ		
Таганский	Прир.	110	0,107	0,039	68	42	110	88,1
	HNO_3	280	0,298	0,102	172	109	280	20,7
	KOH	71	0,083	0,031	41	30	71	88,5
10-й Хутор	Прир.	26	0,070	0	0	26	26	73,5
	HNO_3	95	0,150	0,022	32	63	95	16,6
	KOH	31	0,076	0	0	31	31	66,1

При кислотной модификации обоих бентонитов происходит значительное увеличение микропор, что обуславливает значительный рост общей площади поверхности и объема порового пространства [14]. Об этом также свидетельствует появление микропор у бентонита месторождения 10-й Хутор, отсутствующих у его природной и щелочно-модифицированной формы. Данные изменения вызваны значительными разрушениями структуры бентонита, описанными в исследованиях [11, 14 – 16]: рост количества микропор обусловлен вымыванием октаэдрических катионов с разрушением сеток [14, 16], накоплением дефектов структуры [16], кроме того, формирующийся аморфный кремнезём имеет более развитую поверхность, чем монтмориллонит [11, 16]. При щелочной модификации бентонита Таганского месторождения наблюдается некоторое снижение площади поверхности и объема пор во всём диапазоне размеров. Данные явления характерны для щелочного воздействия, они могут быть объяснены как закупориванием пор вследствие отложения новых минеральных фаз [21], так и вымыванием микропримесей с развитой поверхностью [16]. В том числе, за счет воздействия KOH может происходить некоторое уменьшение межслоевого пространства и, как следствие, увеличение размера микроагрегатов монтмориллонита, что может приводить к небольшому уменьшению удельной поверхности. В случае щелочной модификации бентонита 10-й Хутор, не наблюдается существенного изменения объема порового пространства, удельная площадь

поверхности несущественно увеличивается, возможно, за счет растворения не устойчивых в таких условиях фаз, не обнаруженных по данным рентгенодифракционного анализа. Таким образом, подтверждается устойчивость структуры монтмориллонита к щелочному воздействию.

Как видно из табл. 1, при кислотной активации наблюдается значительное снижение ЕКО глин. Это связано с растворением преимущественно октаэдрического сеток, что вызывает снижение слоевого заряда, обеспечивающего катионообменные свойства бентонитов [14]. Щелочная активация не приводит к изменению сорбционной способности бентонита м-я Таганское, что свидетельствует об устойчивости данного бентонита в условиях эксперимента. При этом, величина ЕКО бентонита 10-й Хутор несколько снижается, что может быть объяснено частичным закреплением K^+ в межслоевом пространстве монтмориллонита за счет более высокого тетраэдрического заряда по сравнению с монтмориллонитом Таганского месторождения [16, 19].

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что воздействие раствора неорганических кислот вызывает более значительные разрушения слоистой структуры монтмориллонита, чем воздействие щелочи, приводящие к снижению слоевого заряда и сорбционной способности по отношению к радионуклидам. Тем не менее, эксплуатационные характеристики бентонита сохраняются в обоих случаях, что позволяет нам говорить об

устойчивости исследованных бентонитов к агрессивному воздействию внешней среды и подтвердить, что в условиях изоляции РАО в глубоких геологических формациях они смогут надежно выполнить функции по обеспечению безопасности захоронения радиоактивных отходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-17-10270

Список литературы

1. Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И. и др. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ^{137}Cs // Перспективные материалы. 2010, №8 С. 329 – 333.
2. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 6 (122). С. 70 – 74.
3. Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной модификации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии. 2012, Т. 26, №6 (135). С. 93 – 96.
4. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Подбор параметров кислотной активации бентонита с целью очистки вакуумного масла от Cs-137 // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 7 (112). С. 8 – 11.
5. Abdel Rahman R.O., Zin El Abidin D.H.A., Abou-Shady H. Cesium binding and leaching from single and binary contaminant cement – bentonite matrices // Chemical Engineering Journal. 2014. Volume 245. P. 276 – 287.
6. Никитин А.В., Кондакова Ю.В., Сазонов А.Б. Комбинированные матрицы для отверждения органических жидких радиоактивных отходов, содержащих Cs-137 и Sr-90 // Перспективные материалы. 2017. №3. С. 14 – 25.
7. Abdel Rahman R.O., Zaki A.A., El-Kamash A.M. Modeling the long-term leaching behavior of ^{137}Cs , ^{60}Co , and $^{152,154}\text{Eu}$ radionuclides from cement–clay matrices // Journal of Hazardous Materials. 2007. Volume 145. Issue 3. P. 372 – 380.
8. Tyupina E.A., Sazonov A.B., Sergeecheva Ya.V. et al. Application of Thermally Expanded Graphite for the Cementation of Cesium- and Tritium-Containing Waste Oils // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Volume. 7. № 2. P. 196 – 203.
9. Цебаковская Н.С. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО / Цебаковская Н.С., Уткин С.С., Капырин И.В. и др. М.: Изд-во «Комтехпринт», 2015. 208 с.
10. Крупская В. В., Закусин С. В., Лехов В. А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. 2020. № 1 (10). С. 35 – 55.
11. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990, 214 с.
12. Guggenheim S., Adams J. M., Bain D. C. et al. Summary of recommendations of nomenclature committees. Relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 // Clays and Clay Minerals. 2006. №54 (6). P. 761 – 772.
13. Wilson M. J. et al. Rock-Forming Minerals, Volume 3C, Sheet Silicates: Clay Minerals // Geological Society, London. 2013.
14. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A. et al. Transformation of structure and adsorption properties of montmorillonite under thermochemical treatment // Geochemistry International. 2019. Volume. 57. № 3. P. 314 – 330.
15. Krupskaya V., Novikova L, Tyupina E. et al. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites // Applied Clay Science. 2019. Volume 172. P. 1 – 10.
16. Jozefaciuk G., Bowanko G. Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals // Clays and Clay Minerals. 2002. Volume 50, №. 6. P. 771 – 783.
17. Sánchez L. Cuevas J., Ramírez S. et al. Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement–bentonite interface // Applied Clay Science. 2006. Volume 33. P. 125 – 141
18. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Влияние температуры активации бентонита на его сорбционную способность к извлечению Cs-137 из вакуумных масел // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 7 (112). С. 12 – 15.
19. Тюпина Е.А., Крупская В.В., Прядко А.В. Влияние термокислотного воздействия на удельную поверхность бентонитов месторождений Таганское и Дашковское // Глины и глинистые минералы: V Российская Школа по глинистым минералам Argilla Studium-2017. Материалы докладов. (Москва, 27 ноября – 1 декабря 2017 года). Москва, 2017. С. 175 – 179.
20. Lorenz P., Meier L., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clays minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine // Clays and Clay Minerals. 1999. Volume 47. №3. P. 386 – 388.
21. Fernández R., Cuevas J., Sánchez L. et al. Reactivity of the cement – bentonite interface with alkaline solutions using transport cells // Applied Geochemistry. 2006. Volume 21. P. 977 – 992.

УДК 621.039.7

Гришина Я.С., Обручиков А.В.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ИОДНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Гришина Яна Сергеевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;
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

Предложен метод получения серебросодержащего сорбента для улавливания летучих форм радиоиода из газовых потоков предприятий атомной отрасли. В качестве носителя сорбента использована керамика на основе оксида алюминия. Получены данные о предельной емкости сорбента по метилиодиду при различных температурах испытания. Показано, что при эксплуатации такого типа сорбента необходимо учитывать побочные реакции взаимодействия азотнокислого серебра с другими органическими соединениями, присутствующими в газовом потоке.

Ключевые слова: нитрат серебра; химическое восстановление; серебросодержащие иодные сорбенты.

METHOD OF MANUFACTURING SILVER-CONTAINING IODINE SORBENT BASED ON OXIDE CERAMICS

Grishina Yana Sergeevna, Obruchikov Alexander Valerevich
 D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A method is proposed for producing a silver-containing sorbent for trapping volatile forms of radioiodine from gas streams of nuclear facilities. Ceramic based on alumina was used as a sorbent carrier. Data were obtained on the ultimate capacity of the sorbent for methyl iodide at various test temperatures. It is shown that during the operation of this type of sorbent, it is necessary to take into account the side reactions of the interaction of silver nitrate with other organic compounds present in the gas stream.

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

Введение

Безопасность эксплуатации предприятий атомной отрасли и, в первую очередь, атомных станций (АЭС) зависит от надежного удаления газообразных радионуклидов из технологических потоков перед выбросом их в атмосферу. Радионуклиды иода в виде различных химических соединений [1] являются наиболее активными и проникающими элементами, попадающими в газовые потоки через неорганизованные протечки теплоносителя и газовые сдувки оборудования АЭС. В качестве сорбентов для снаряжения газоочистных аппаратов в настоящее время могут эффективно использоваться импрегнированные активированные угли [2, 3], а также различные типы углеволокнистых материалов [4-6]. Кроме того, при условиях высокотемпературной сорбции могут применяться иодные сорбенты на неорганической основе такие, как серебросодержащие силикагели, модифицированные цеолиты и др. [7-9]. Нанесение серебра на такие сорбенты обычно проводится пропиткой носителя раствором AgNO_3 с последующим высушиванием, что приводит к перерасходу дорогостоящего металла. По нашему мнению оптимальным являлось бы химическое восстановление серебра на поверхности керамики с последующим переводом его в азотнокислую форму.

Целью настоящей работы была разработка способа серебросодержащего иодного сорбента на основе Al_2O_3 керамики.

Методика работы

В качестве инертного носителя для нанесения серебра была выбрана керамика на основе оксида

алюминия, которую получают сушкой шликера, содержащего в основном α -оксид алюминия, при температуре 100-150°C с последующим его прокаливанием при температуре 1470-1510°C. В работе [10] подробно описан этап подготовки поверхности керамики к нанесению металлического серебра и его последующему переводу в нитратную форму. Следует отметить, что оптимальным путем является прокалывание навески в течение 3-х часов при температуре 300-350°C. Восстановление металла на поверхности осуществляли в присутствии сахарозы со следующими оптимальными мольными соотношениями компонентов: $\text{AgNO}_3 : \text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{NaOH} : \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 1.0 : 3.2 : 6.6 : 1.2-3.0$. Перевод в азотнокислую форму проходил в эксикаторе с $\text{HNO}_3(\text{конц.})$ в течение 5-6 часов. В соответствии с данной методикой были приготовлены образцы сорбентов со средним содержанием 1.25% по AgNO_3 . Концентрацию нитрата серебра определяли по методу Фольгарда. Испытание иодного сорбента проводили на установке, показанной на рис. 1. Основной поток воздуха нагнетался компрессором 1, соединенным с индикаторным силикагелем 2. Для контроля и регулирования расхода воздуха установлен ротаметр 4. Расход воздуха через колонку составлял 0.5 л/мин во всех тестах. В испаритель 5 наливали определенный объем CH_3I . Для осуществления подачи паров метилиодида в основной воздушный поток к нему подключали перистальтический насос 3. Перед подачей в перистальтический насос воздух также осушался в колонке 2 с сигнальным силикагелем.

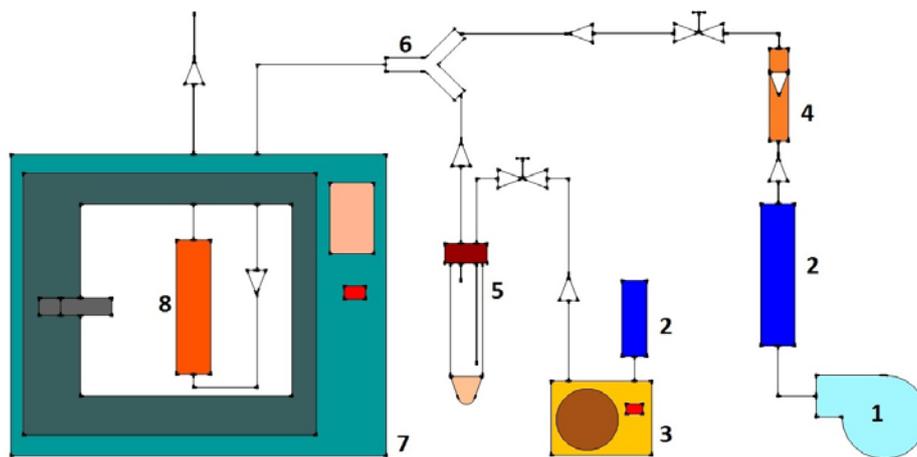


Рис. 1. Схема установки. 1 – компрессор; 2 – колонка с сигнальным силикагелем; 3 – перистальтический насос; 4 – ротаметр; 5 – испаритель иодистого метила; 6 – тройник (смеситель); 7 – сушильный шкаф; 8 – сорбционная колонка

После смешения 3 общий поток направлялся в сушильный шкаф 7, где была установлена температура испытания. В сушильном шкафу находилась колонка 8 с иодным сорбентом, через которую проходил поток газа.

Количество вступившего в реакцию AgNO_3 , а также степень его конверсии ($E_{\text{конв}}$) определяли по следующим соотношениям:

$$\Delta m_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3} \left(\frac{\Delta m_{\text{кер}}}{M_{\text{AgI}} - M_{\text{AgNO}_3}} \right), \quad (1)$$

где M_{AgNO_3} – молярная масса нитрата серебра (мг/ммоль), M_{AgI} – молярная масса иодида серебра (мг/ммоль), $\Delta m_{\text{кер}}$ – изменение массы навески (мг) по отношению к ее исходной массе.

Соответственно степень конверсии (процентное израсходованное количество) нитрата серебра определяли по уравнению:

$$E_{\text{конв}} = \frac{\Delta m_{\text{AgNO}_3}}{m_{\text{AgNO}_3}} 100\%, \quad (2)$$

где m_{AgNO_3} – количество нитрата серебра (мг) в пробе сорбента, определяемое как сумма количества AgNO_3 , оставшегося в керамике на момент окончания испытания $m_{\text{AgNO}_3(\text{ост})}$, и его количества, определенного по 1, на момент окончания испытания $\Delta m_{\text{кер}(\text{кон})} \cdot m_{\text{AgNO}_3(\text{ост})}$ находили по методу Фольгарда.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Навеску 10-12 г приготовленного сорбента помещали в испытуемую колонку установки. Подключив газовые линии к входному и выходному патрубкам колонки, включали компрессор и перистальтический насос. Температура испытания сорбентов находилась в интервале от 23°C до 200°C. Скорость газового потока при испытании составляла 0.5 л/мин. При этом время контакта газа с сорбентом в колонке (с учетом ее геометрии и высоты слоя сорбента 3.6-3.7 см) – 1.40±0.3 с.

Экспериментальные данные зависимости

степени конверсии AgNO_3 от количества поданного метилиодида в систему обрабатывали методом наименьших квадратов с помощью функции вида $E = E_{\text{max}} (1 - e^{-km})$, где E_{max} и k константы при данной температуре. При этом E_{max} имеет физический смысл предельной степени конверсии. Можно отметить (табл. 1), что с ростом температуры степень израсходования азотнокислого серебра увеличивается и стремится к 100%, начиная со 150°C. При меньших температурах степень конверсии ошутимо ниже.

В ходе эксперимента стало очевидным, что расход нитрата серебра, определенный как разность исходного его количества $m_{\text{AgNO}_3(\text{исх})}$ и оставшегося $m_{\text{AgNO}_3(\text{ост})}$, превышал значение количества AgNO_3 , вступившего в реакцию и определенного по результатам взвешивания сорбента (в соответствии с 1). При этом с ростом температуры это расхождение увеличивалось (табл. 1).

Было сделано предположение, что часть AgNO_3 параллельно вступает во взаимодействие с другими веществами, находящимися в газовом потоке. Поэтому далее был проведен холостой опыт, в котором через сорбент при различных температурах пропускался воздух, не содержащий паров CH_3I . По результатам было отмечено, что количество азотнокислого серебра не изменяется в течение времени проведения испытания, то есть побочных реакций с примесями, содержащимися в лабораторном воздухе, не наблюдалось. Известно, что основным продуктом взаимодействия AgNO_3 с иодистым метилом является метилнитрат (метилловый эфир азотной кислоты). Концентрация образующихся его паров была далека от взрывоопасной. Притом, что расход CH_3I в газовом потоке составлял в среднем 13±3 мг/л. Соответственным образом нами было сделано предположение, что единственно возможной побочной реакцией является дальнейшее взаимодействие азотнокислого серебра с CH_3NO_3 .

Таблица 1. Основные расчетные параметры для определения емкости сорбента

Параметр	Температура испытания, °С				
	23	80	120	150	200
$m_{AgNO_3(исх)}$, мг	158.7	157.1	168.3	161.9	156.9
$m_{AgNO_3(осм)}$, мг	95.0	79.4	30.3	9.5	5.1
$\Delta m_{кер(кон)}$, мг	59.7	68.1	121.7	131.7	108.1
m_{AgNO_3} , мг	154.7	147.5	152.0	141.2	113.2
Побочные реакции, %	2.6	6.1	9.6	12.8	27.8
Предельная степень конверсии E_{max} , %	44.7	51.8	91.7	99.9	98.7
Предельная емкость G , мг/г	4.7	5.4	10.6	10.4	10.3

В конце эксперимента была рассчитана предельная емкость (G) серебросодержащего сорбента в зависимости от температуры при динамических условиях с учетом взаимодействия нитрата серебра только с метилиодидом. Расчет велся на основании данных, полученных путем математической обработки кривой конверсии нитрата серебра:

$$G = \frac{E_{max} \cdot M_{CH_3I}}{m_{сорб} \cdot M_{AgNO_3}}, \quad (3)$$

где $m_{сорб}$ – масса керамического серебросодержащего сорбента, г.

На основе полученных данных видно (табл. 1), что до 100°C емкость полученного сорбента примерно одинаковая, затем до 150°C она растет и при 200°C снижается из-за вероятных побочных реакций.

Выводы: Разработана методика подготовки поверхности керамического носителя на основе оксида алюминия и методика нанесения на неё равномерно распределенного слоя азотнокислого серебра. Разработана лабораторная стендовая установка для изучения сорбционных свойств полученного сорбента при различных условиях. Экспериментально показана зависимость предельной емкости сорбента при данной концентрации паров иодистого метила в газовом потоке от температуры. Данные по емкости сорбента, как правило, необходимы для того, чтобы провести конструкторский расчет как отдельно взятого газоочистного аппарата, так и всей системы газоочистки. Дальнейшим этапом текущего исследования будет являться получение данных об эффективности очистки разработанного иодного сорбента и его емкости при различных динамических условиях.

Список литературы

- Magomedbekov E.P. et al., A method for properties evaluation of activated charcoal sorbents in iodine capture under dynamic conditions // Nuclear Engineering and Technology. 2019. Vol. 51. No 2. P. 641-645.
- Rastunov L.N. et al., Evaluation of the sorbent layer thickness in iodine filters // Atomic Energy. 2011. Vol. 110. No 1. P. 68-72.
- Rastunov L.N. et al., Sorption power – a control test for impregnated carbons for nuclear power plants // Atomic Energy. 2010. Vol. 109. No 1. P. 1-6.
- Лебедев С.М. и др. Определение индекса сорбирующей способности материала марки Бусофит Т-040, импрегнированного иодид-диазобидициклооктаном бария // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 7 (112). С. 36-39.
- Растунов Л.Н. и др. Сорбция радиоактивного иодистого метила на импрегнированном материале Бусофит // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 293-296.
- Obruchikov A.V. et al., 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.
- Гаспарян М.Д. и др. Улавливание газообразного метилйодида на керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентах в инертной среде. // Химическая промышленность сегодня. №4. 2015. С. 34-42.
- Меркушкин А.О. и др. Сравнительная оценка эффективности улавливания CH_3I композиционным сорбентом на основе пенополиуретана с различными формами углерода // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6 (146). С. 42-46.
- Merkushkin A.O. et al., Iodomethane vapor oxidation in air medium // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. Vol. 53. No 4. P. 538-543.
- Гришина Я.С. и др. Получение тонкого слоя нитрата серебра на инертном носителе // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 9 (219). С. 10-12.

УДК 542.86

Линев П.А., Буркова И.В., Магомедбеков Э.П., Фенин А.А.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Линев Павел Андреевич, аспирант 2 года, кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии.
e-mail: aregas399327092@gmail.com

Буркова Ирина Валерьевна, студент 4 курса, Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии.

Магомедбеков Эльдар Парпачевич, к.х.н., доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии.

Фенин Анатолий Александрович, старший преподаватель, кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии.
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

В данной статье рассматривается воздействие ультрафиолетового излучения на систему Фенилмочевина/ H_2O_2/H_2O . Представлены результаты облучения систем, содержащих различные концентрации фенилмочевина и перекиси водорода, с целью поиска оптимальных условий облучения. В результате установлены зависимости эффективности разложения фенилмочевина от концентрации компонентов системы. С использованием полученных данных были рассчитаны кинетические параметры системы. Также проведено сравнение систем, содержащих и не содержащих кислород.

Ключевые слова: фенилмочевина, пероксид водорода, очистка.

PHOTOCHEMICAL PURIFICATION OF WATER SOLUTIONS FROM BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES USING ULTRAVIOLET RADIATION.

Linev Pavel Andreevich, Byrkova Irina Valerevna, Magomedbekov Eldar Parpachevich, Fenin Anatoly Alexandrovich
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

In this article we consider the effect of UV radiation on the phenylUrea/ H_2O_2/H_2O system. The results of irradiation of systems containing different concentrations of phenylurea and hydrogen peroxide are presented in order to find optimal irradiation conditions. Changes in the concentration of the organic component and photochemical decomposition products were analyzed using HPLC. As a result, the dependence of the efficiency of decomposition of phenylurea on the concentration of system components is established. The kinetic parameters of the system were calculated using the obtained data. A comparison of systems containing and not containing oxygen is also made.

Keywords: phenyl urea, hydrogen peroxide, purification.

В ходе своей деятельности лечебные учреждения сбрасывают в сточные воды различные лекарственные препараты. Одни оказывают токсическое воздействие на окружающую среду, другие же, как например антибиотики, повышают резистивность штамма возбудителей инфекции, что в будущем уменьшит эффективность лечения.[1] Исходя из этого необходим безопасный и эффективный способ очистки сточных вод от биологически активных веществ. Одним из таких способов является облучение водных систем ультрафиолетовым излучением.[2] В настоящее время уже существуют бактерицидные УФ-установки для очистки воздуха. Применимость такого метода для очистки воды исследована мало.

Экспериментальная часть.

В ходе пробного эксперимента с большой концентрацией фенилмочевина и перекиси водорода было установлено что происходит разложение основного вещества под действием ультрафиолетового излучения. Концентрация фенилмочевина и продуктов разложения определялась методом ВЭЖХ. Далее были проведены эксперименты с различными концентрациями фенилмочевина и перекиси, с целью установления оптимальных соотношений концентраций для облучения и дальнейшего исследования. В ходе исследования было

установлено, что оптимальный интервал концентраций фенилмочевина 1-100 мг/л. Для пероксида водорода данный интервал составляет 0,01-10% объемных. Исходя из полученных данных, были приготовлены водные растворы с содержанием фенилмочевина 1 мг/л. К приготовленным водным растворам был добавлен пероксид водорода из расчета от 0,01% до 10% от объема раствора. Полученные растворы были подвергнуты УФ-излучению. Концентрации фенилмочевина были определены методом ВЭЖХ. На основании этих данных были построены зависимости концентрации фенилмочевина от времени облучения. Эти зависимости представлены на рис. 1 и рис. 2.

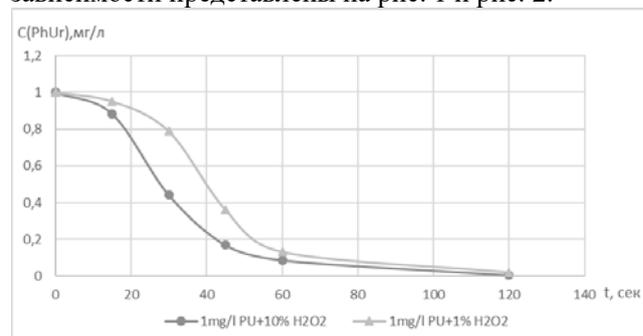


Рис. 1. Изменение концентрации фенилмочевина от времени облучения. (1 мг/л PU + 10% H_2O_2 и 1 мг/л PU + 1% H_2O_2)

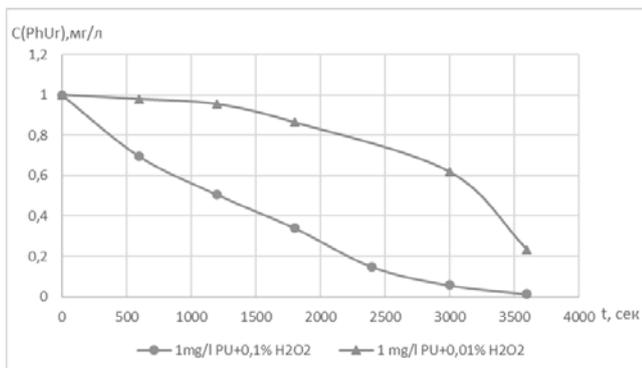


Рис. 2. Изменение концентрации фенолмочевины от времени облучения. (1 мг/л PU + 0,1% H₂O₂ и 1 мг/л PU + 0,01% H₂O₂)

Полученные данные использовались для расчета константы скорости разложения фенолмочевины в программе Kinet. Используя только исходные данные, в отсутствие других компонентов системы, было получено значение константы скорости реакции фенолмочевины с гидроксильным радикалом $1 \cdot 10^7$ л/моль·с. Это значение отличается на несколько порядков от константы, взятой из литературных источников.

Для сравнения был использован альтернативный способ расчета константы скорости реакции методом конкурирующих реакций. В качестве конкурирующей реакции была взята реакция взаимодействия терефталевой кислоты с гидроксильным радикалом ($k = 3,3 \cdot 10^9$ л/моль·с). Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

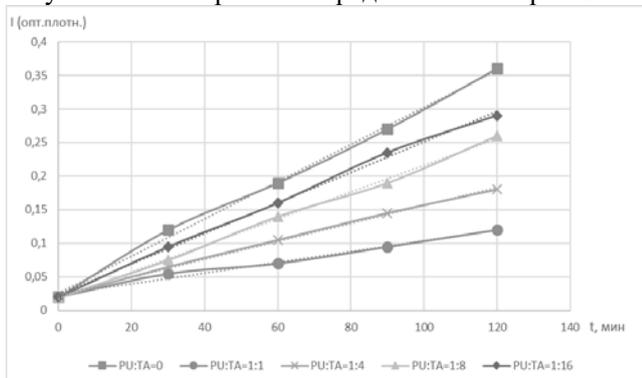


Рис. 3. Изменение оптической плотности в ходе облучения для систем с различным соотношением фенолмочевины:кислота (0, 1:1, 1:4, 1:8, 1:16).

Зная константу скорости реакции кислоты с гидроксильным радикалом, используя экспериментальные данные, была рассчитана такая же константа для фенолмочевины, которая составила $7,68 \cdot 10^9$ л/моль·с.

Было сделано предположение о наличии в системе некоего акцептора гидроксильного радикала, который влияет на скорость взаимодействия фенолмочевины с радикалом. Поэтому в начальные условия был добавлен акцептор с концентрацией 0,01 моль/л и константой скорости реакции взаимодействия с гидроксильным радикалом 10^9 л/моль·с. Промоделировав различные системы в данных условиях, мы получили константы скорости такого же порядка что и при расчете методом конкурирующих реакций ($k \approx 10^{10}$

л/моль·с). Полученное значение также совпадает с данными, найденными в литературных источниках.

Далее было решено изучить влияние кислорода на скорость разложения фенолмочевины. Для этого были проведены аналогичные эксперименты для систем с концентрацией фенолмочевины 10 мг/л и концентрацией перекиси 10% объемных, содержащих и не содержащих кислород. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

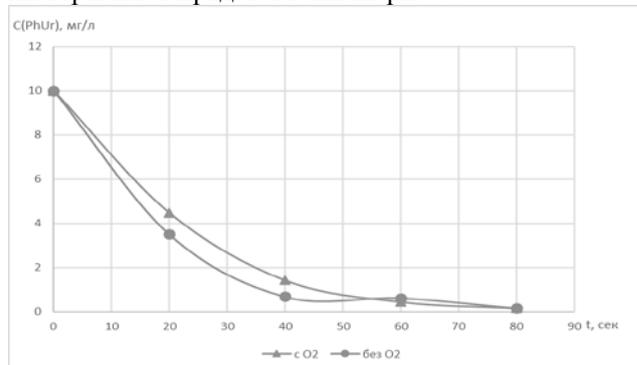


Рис. 4. Изменение концентрации фенолмочевины от времени облучения и наличия кислорода (10 мг/л PU + 10% H₂O₂)

Как видно из графиков, наличие кислорода не оказывает значительного влияния на скорость разложения исследуемого вещества. Из этого можно сделать вывод, что кислород не является тем неизвестным акцептором, который значительно влияет на константу скорости реакции фенолмочевины с гидроксильным радикалом.

Заключение.

Под воздействием ультрафиолетового излучения фенолмочевина разлагается в системе Фенолмочевина/H₂O₂/H₂O. Удалось следить за изменением концентрации главного компонента методом ВЭЖХ. Было установлено, что эффективность разложения зависит не только от концентрации фенолмочевины, но и от концентрации перекиси водорода. Например, большие количества перекиси позволяют уменьшить концентрацию исходного компонента в ходе облучения на порядок. Были проведены эксперименты для расчета константы скорости реакции фенолмочевины с гидроксильным радикалом. Сделано предположение, о наличии в системе некоего акцептора гидроксильного радикала. Были проведены эксперименты, которые исключили значительное влияние кислорода на скорость разложения фенолмочевины.

Список литературы.

1. Козлов Р. С., Стецюк О. У., Андреева И. В. Резистентность к антимикробным препаратам основных бактериальных возбудителей нозокомиальных инфекций: взгляд в будущее // Медичні перспективи. 2009. №14. С. 101-111.
2. Goncharuk, V.V., Soboleva, N.M. & Nosonovich, A.A. Photooxidative destruction of organic compounds by hydrogen peroxide in water // Journal of Water Chemistry and Technology. 2010. №32. С. 17-32.

УДК 544.542.1: 544.23.022.51

Полунин К.С., Кошкина О.А., Арсентьев М.А., Антропова И.Г., Смолянский А.С.

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ПОРОШКООБРАЗНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Полунин Кирилл Сергеевич, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологий;

Антропова Ирина Геннадьевна, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

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

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

Кошкина Ольга Алексеевна, аспирант Федерального исследовательского центра химической физики имени Н.Н.

Семёнова РАН, e-mail: olga_koshkina_94@mail.ru; Москва, Россия;

Арсентьев Михаил Александрович, инженер-технолог, Общество с ограниченной ответственностью «МЕТАКЛЭЙ Исследования и разработки», Москва, Россия

Методами низкотемпературной сорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследованы закономерности сорбции азота на поверхность частиц γ -облученного порошкообразного политетрафторэтилена в интервале поглощённых доз от 0 до 1000 кГр, мощность дозы $1,5 \pm 0,3$ Гр/с. Не обнаружено существенной корреляции между радиационно-индуцированными изменениями сорбционных характеристик и изменением морфологии поверхности частиц ПТФЭ.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, порошок, сорбция, азот, просвечивающая электронная микроскопия, ионизирующее излучение, морфология, частица, доза, радиационный эффект.

INFLUENCE OF IONIZING RADIATION ON SORPTION PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF POWDERED POLYTETRAFLUOROETHYLENE PARTICLES

Polunin Kirill Sergeevich, Koshkina Olga Alekseevna *, Arsenyev Mikhail Alexandrovich**, Antropova Irina Gennadevna, Smolyanskii Alexander Sergeevich

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

* N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS

** METACLAY R&D Ltd.

Using low-temperature nitrogen sorption and transmission electron microscopy (TEM), the regularities of nitrogen sorption on the surface of particles of gamma-irradiated powdered polytetrafluoroethylene in the range of absorbed doses from 0 to 1000 kGy, the dose rate of 1.5 ± 0.3 Gy/s were studied. No significant correlation was found between radiation-induced changes in sorption characteristics and changes in the surface morphology of PTFE particles.

Keywords: polytetrafluoroethylene, powder, sorption, nitrogen, PEM, ionizing radiation, morphology, particle, dose, radiation effect.

Введение

В настоящее время проводятся исследования различных аспектов радиолитических превращений, происходящих при облучении порошкообразного ПТФЭ [1]. Однако отсутствие исследований, посвящённых изучению взаимосвязи между радиационно-индуцированными изменениями морфологии поверхности и сорбционных свойств частиц порошков ПТФЭ, вызывает необходимость изучения этой проблемы.

Цель настоящего исследования заключалась в изучении методами низкотемпературной сорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) сорбционных свойств порошков ПТФЭ, подвергнутых воздействию γ -излучения изотопа ^{60}Co в интервале поглощённых доз от 10 до 1000 кГр.

Объекты и методы исследования

В исследованиях использовали порошкообразный ПТФЭ марки Ф-4 ПН-90, ГОСТ

10007-80. Экспериментальные образцы в виде навесок порошка ПТФЭ массой 3 г помещали в полиэтиленовые пакеты и облучали воздействием гамма-излучения изотопа ^{60}Co с энергией 1,25 МэВ на радиоизотопной исследовательской установке РВ-1200 (ОАО «Казанский завод синтетического каучука»). Радиационную обработку проводили в интервале поглощённых доз от 10 до 1000 кГр при мощности дозы $3,0 \pm 0,3$ Гр/с на воздухе, при комнатной температуре. Дозиметрию осуществляли с использованием ферросульфатного дозиметра Фрикке с учётом разницы между электронными плотностями дозиметра и ПТФЭ, согласно ГОСТ 27602-88.

Сорбционные характеристики исходных и гамма-облученных порошков ПТФЭ устанавливали путём анализа изотерм низкотемпературной адсорбции азота, полученных с использованием сорбционной установки QuadraSorb Kr/SI.

Размер и форму частиц, агломератов, нано-/микроструктур в порошках исходного и гамма-облученного ПТФЭ определяли путём анализа электронно-микроскопических изображений, полученных с помощью ПЭМ FEI Tecnai G2 F20 S-Twin TMP при ускоряющем напряжении 200 кВ в светлом поле. Разрешение ПЭМ составляло 0,14 нм (line resolution). Непосредственно перед измерениями методом ПЭМ порошки ПТФЭ

диспергировали в ультразвуковой ванне в гептане в течение 5 минут, и затем каплю раствора частиц ПТФЭ объёмом 0,10 мл наносили на 300 мкм медную сеточку, покрытую углеродной плёнкой с отверстиями типа Lacey. Полученный образец высушивали на воздухе в течение 10 минут. После испарения растворителя начинали проводить ПЭМ-измерения (рис. 1).

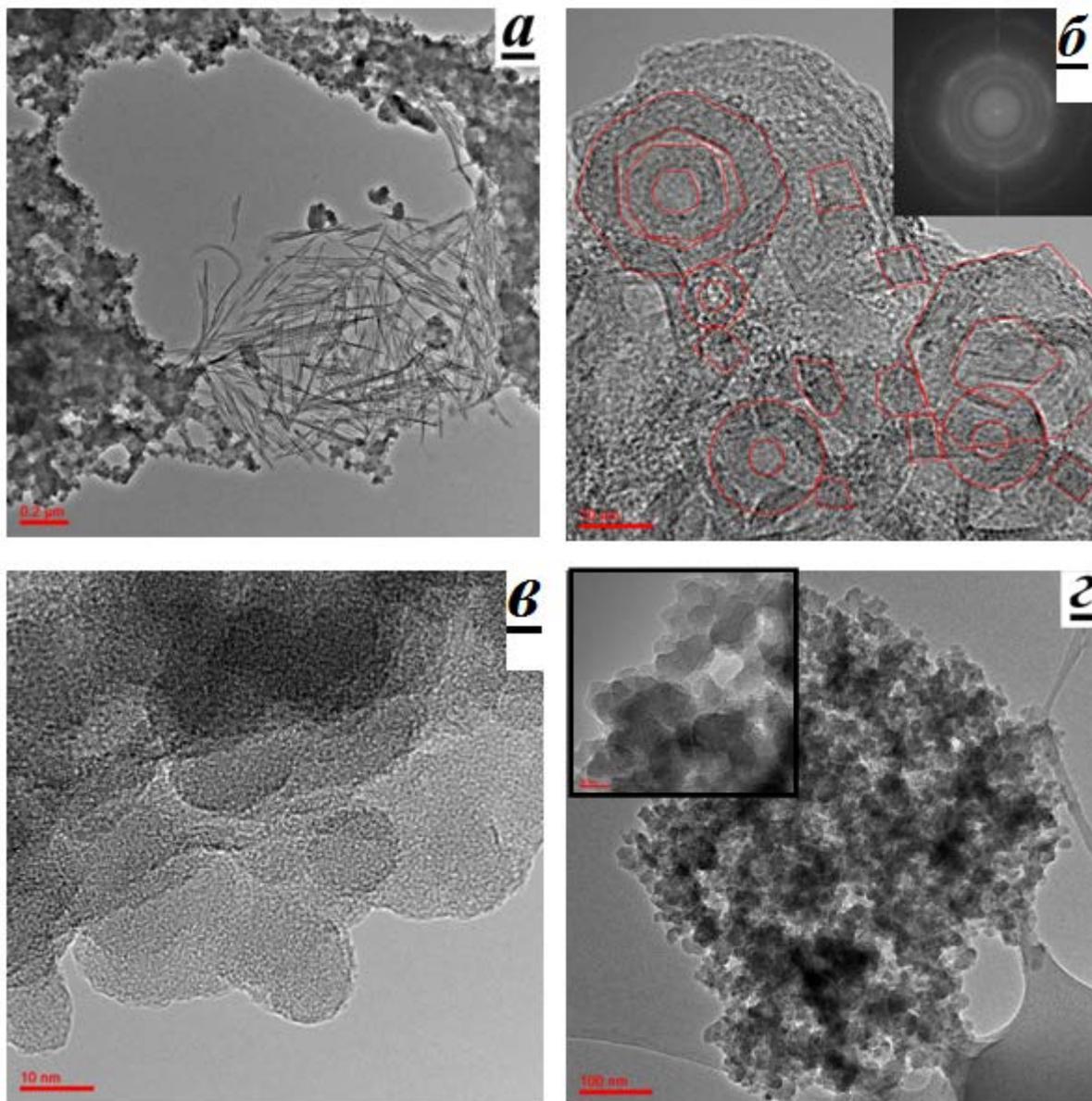


Рис. 1. Изображения нано-/микрочастиц политетрафторэтилена, γ -облученных при комнатной температуре, на воздухе, до различных доз, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии: 10 (а), 50 (б), 100 (в) и 500 кГр (г)

Результаты и обсуждение

Радиационная обработка порошка ПТФЭ приводит к значительным изменениям формы и строения его частиц. В порошке исходного и облученного до 10 кГр полимера наблюдали совокупность нано-/микрочастиц (НМЧ) ПТФЭ сферической или чешуйчатой формы размером ~20 нм, которые были объединены в кластеры микронного размера, состоящие из нескольких слоёв

НМЧ ПТФЭ (рис. 1, а). Кроме того, были обнаружены (рис. 1, а, в) многочисленные складчатые и нитевидные кристаллы (СК и НК, соответственно). Наблюдаемые НК имели длину 0,1 – 0,2 мкм и толщину до 10 нм (рис. 1, а).

При увеличении поглощённой дозы до 50 кГр происходит изменение состава НМЧ ПТФЭ – исчезают НК (рис. 1, б). Впервые обнаружено формирование винтовых дислокаций со слоями

толщиной от 3 до 8 нм. Одновременно с этим в областях сочленения данных структурных элементов наблюдается наличие нанокристаллов размером порядка 5 нм. Фурье-анализ полученного изображения (вставка на рис. 1, б) позволяет чётко наблюдать кольца и частотные максимумы, происхождение которых связано с наличием дальнего порядка атомно-кристаллической структуры ПТФЭ.

Дальнейшее увеличение поглощённой дозы до 100 – 500 кГр приводит к исчезновению винтовых дислокаций в результате взаимной аннигиляции и растворения в объёме облученного полимера [2]. При этом кластеры НМЧ ПТФЭ становятся менее разветвлёнными, в них появляются нанопоры размером от 10 до 15 нм (рис. 1, г). Размер самих НМЧ ПТФЭ составляет около 130 нм.

Следовательно, текстура поверхности частиц порошка ПТФЭ претерпевает значительные изменения в процессе радиолитиза. Вероятно, под действием ионизирующего излучения (ИИ) НК либо разрушаются, либо агломерируются с СК. Механизм исчезновения НК нуждается в дополнительном изучении.

Как следует из таблицы 1, рассчитанные из установленных сорбционных данных параметры уравнения изотермы сорбции Брунауэра – Эммет – Теллера (БЭТ) [3] слабо зависят от величины поглощённой дозы. Можно предположить, что радиационно-индуцированные изменения поверхности частиц порошков ПТФЭ охватывают лишь малую долю $S_{уд}$.

Таблица 1. Сорбционные характеристики исходного и γ -облученного порошка политетрафторэтилена, рассчитанные в рамках модели сорбции Брунауэра – Эммет - Теллера

Доза, кГр	a_m , моль/кг	C	$(p/p_0)_m$	$S_{уд} \cdot 10^{-4}$, м ² /кг
0	0,121	19,624	0,184	1,182
10	0,11	21,244	0,178	1,072
50	0,133	17,323	0,194	1,297
100	0,127	18,548	0,188	1,239
200	0,123	19,832	0,183	1,20
500	0,127	18,387	0,189	1,239
1000	0,114	22,090	0,175	1,112

Примечание: a_m , $(p/p_0)_m$ – величина сорбции, моль/кг и относительного давления, при котором происходит образование монослоя частиц сорбтива на поверхности адсорбента; C – отношение константы сорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации азота; $S_{уд}$ – площадь удельной поверхности, м²/кг

С другой стороны, одним из приближений модели БЭТ является допущение об однородности поверхности адсорбента [3]. Можно считать, что пренебрежение эффектом радиационно-индуцированного увеличения гетерогенности поверхности частиц порошков ПТФЭ, который фиксируется методом ПЭМ (рис. 1) не позволяет установить корреляцию между сорбцией и морфологией поверхности частиц порошка полимера. Возможно, применение для обработки полученных сорбционных данных моделей изотерм сорбции, учитывающих гетерогенность поверхности адсорбента [3], позволит более ярко выявить взаимосвязь между изменением морфологии поверхности частиц ПТФЭ и его сорбционными свойствами.

Настоящее исследование проведено при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект №2020-016). Авторы благодарят Раишковского А.Ю. (ООО «Лаборатория микроскопии и анализа», Сколково, Москва) и Меркушкина А.О. за помощь в проведении электронно-микроскопического анализа и сорбционных измерений, соответственно.

Список литературы

1. Lunkwitz K., Bürger W., Lappan U., Brink H.-J., Ferse A. urface modification of fluoropolymers // Journal of Adhesion Science and Technology. 1995. Vol. 9, No. 3. P. 297–310. DOI: <https://doi.org/10.1163/156856195X00518>
2. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / [Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев]. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
3. Адамова, Л. В. Сафронов А. П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем. Учебное пособие. – Екатеринбург, 2008. – 62 с.

УДК 621.039.83: 661.489

Полунин К.С., Арсентьев М.А., Рындя С.М., Магомедбеков Э.П., Смолянский А.С.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Полунин Кирилл Сергеевич, студент 4 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: kpulunin62@gmail.com;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич, к.х.н., доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии, директор Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Смолянский Александр Сергеевич, к.х.н., доцент, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

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

Рындя Сергей Михайлович, к.ф.-м.н., заведующий лабораторией,

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия;

Арсентьев Михаил Александрович, инженер-технолог,

Общество с ограниченной ответственностью «МЕТАКЛЭЙ Исследования и разработки», Москва, Россия

Изучены радиационно-индуцированные изменения в спектрах диффузного и зеркального отражения политетрафторэтилена (ПТФЭ), гамма-облученного до доз 0,1-25 кГр при мощности дозы ~3 Гр/с. В спектрах диффузного и зеркального отражения облученного ПТФЭ обнаружено увеличение коэффициентов диффузного и зеркального отражения на 20-25% относительно исходного полимера в области длин волн 220 – 400 нм. Предположено, что природа эффекта радиационно-индуцированного усиления отражения света поверхностью гамма-облученного ПТФЭ связана с образованием продуктов радиолитиза, а также интенсивными процессами радиационной кристаллизации ПТФЭ приводящими к образованию сферолитов на поверхности полимера.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, свет, рассеяние, диффузное отражение, зеркальное отражение, ионизирующее излучение, доза, радиационный эффект, продукты радиолитиза, кристалл, сферолит.

RADIATION-INDUCED CHANGES IN THE REFLECTIVE PROPERTIES OF GAMMA-IRRADIATED POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Polunin Kirill Sergeevich, Arsenteyev Mikhail Alexandrovich*, Ryndya Sergey Mikhailovich**, Magomedbekov Eldar Parpachevich, Smolyanskii Alexander Sergeevich

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

*METACLAY R&D Ltd.

**National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute)

Radiation-induced changes in the diffuse and specular reflection spectra of polytetrafluoroethylene (PTFE), gamma-irradiated to doses of 0.1-25 kGr at a dose rate of ~3 Gy/s, were studied. An increase in the diffuse and specular reflection coefficients by 20-25% relative to the original polymer in the range of wavelengths of 220 – 400 nm was found in the diffuse and specular reflection spectra of irradiated PTFE. It is assumed that the nature of the effect of radiation-induced amplification of light reflection by the surface of gamma-irradiated PTFE is associated with the formation of radiolysis products, as well as intensive processes of radiation crystallization of PTFE leading to the formation of spherulites on the polymer surface.

Keywords: polytetrafluoroethylene, light, scattered, diffuse reflection, mirror reflection, ionizing radiation, dose, radiation effect, radiolysis products, crystal, spherulite.

Введение

Одним из перспективных материалов для создания высокоэффективных отражателей света, обладающих к тому же оптимальным соотношением «цена – качество», следует считать политетрафторэтилен (ПТФЭ) – химически инертный, стабильный в области температур от -100 до +250°C полимер, который в настоящее время находит применение в различных отраслях промышленности, в том числе, - в оптическом приборостроении в качестве материала для изготовления отражательных экранов. Применение оптических изделий на основе ПТФЭ в детекторах частиц, а также в атомной и аэрокосмической

технике [1-3] вызывают необходимость изучения изменений оптических свойств этого полимера в полях ионизирующих излучений (ИИ).

Цель исследования заключалась в изучении радиационно-индуцированных изменений в спектрах диффузного и зеркального отражения ПТФЭ.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали блочный ПТФЭ марки Ф-4, ГОСТ 10007-80. Экспериментальные образцы в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 2 мм вырезали из пластин ПТФЭ размерами 10×10×100 мм. Поверхности дисков дополнительно шлифовали. Радиационную обработку экспериментальных образцов воздействием гамма-

излучения изотопа ^{60}Co в интервале поглощённых доз от 0,1 до 25 кГр при мощности дозы ~ 3 Гр/с проводили на воздухе при температуре 60°C проводили на радиоизотопной исследовательской установке «Гаммадок» Института проблем химической физики ИПХФ РАН (г. Черноголовка Московской области). Дозиметрию осуществляли с использованием ферросульфатного дозиметра Фрикке с учётом разницы между электронными плотностями дозиметра и ПТФЭ, согласно ГОСТ

27602-88. Измерение спектров диффузного и зеркального отражения осуществляли в спектральном диапазоне 220 – 850 нм при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2600, оборудованного интегрирующей сферой ISR-2600. Спектры зеркального отражения измеряли под углом падения зондирующего пучка света 8° . Результаты измерений приведены на рис. 1, 2 и в таблице 1.

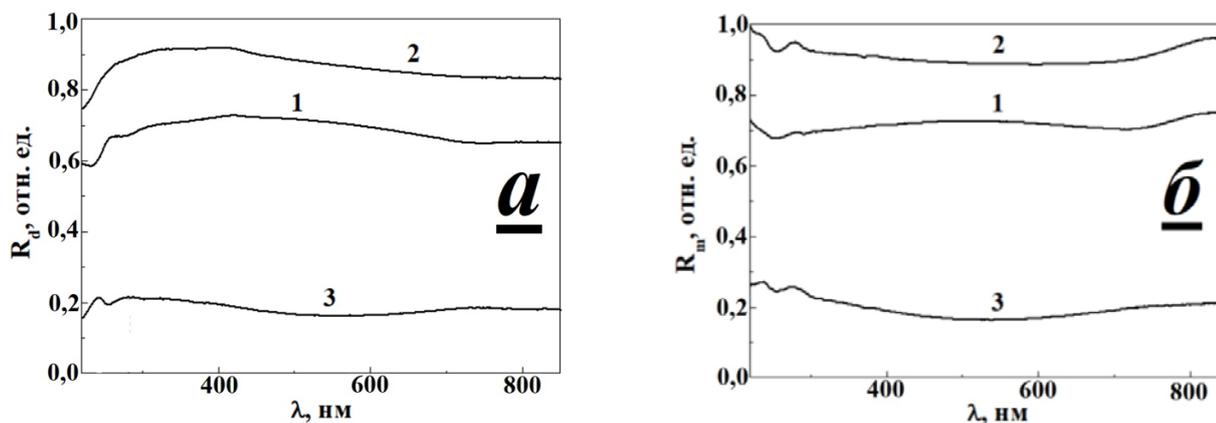


Рис. 1. Спектры диффузного (а) и зеркального (б) отражения света от поверхности исходного (1) и гамма-облученного до 0,1 кГр (2) политетрафторэтилена. Разностный спектр (3) на рисунках а, б показывает радиационно-индуцированное изменение коэффициента диффузного отражения поверхности политетрафторэтилена.

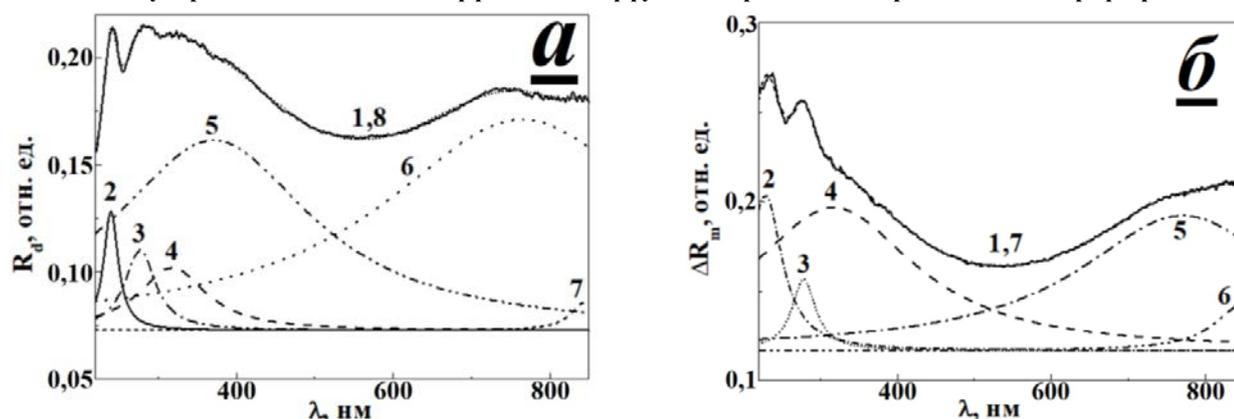


Рис. 2. а) Результат аппроксимации разностного спектра 3, приведённого на Рис. 1, а, характеризующего величину эффекта радиационно-индуцированного увеличения диффузного отражения ПТФЭ, гамма-облученного до 0,1 кГр (1), набором кривых Лоренца (2 – 7). Кривая 8 является результатом расчёта разностного спектра 3; б) Результат аппроксимации разностного спектра 3, приведённого на Фиг. 1, б, характеризующего величину эффекта радиационно-индуцированного увеличения зеркального отражения ПТФЭ, гамма-облученного до 0,1 кГр (1), набором кривых Лоренца (2 – 7). Кривая 7 является результатом расчёта разностного спектра 3.

Результаты и обсуждение

Воздействие гамма-излучения в области доз 0,1 – 25 кГр сопровождается аномальным усилением, как диффузного, так и зеркального отражения света от поверхности ПТФЭ. Наиболее ярко обнаруженный радиационно-оптический эффект проявляется в области низких доз, в области длин волн 200 – 400 нм, а также 600 – 800 нм (рис. 1, 2). При этом величина эффекта возрастания коэффициентов диффузного и зеркального отражения света составляет 20% и 25%, соответственно (таблица 1). Однако с ростом дозы в спектрах отражения ПТФЭ наблюдается увеличение вклада рассеяния света Рэлея, что приводит к уменьшению значений коэффициентов диффузного и зеркального

отражения света преимущественно в коротковолновой области (от 200 до 400 нм). Возможно, усиление рэлеевского рассеяния света связано с процессами радиационной поверхностной кристаллизации, приводящих к образованию многочисленных сферолитов на поверхности ПТФЭ [4].

Природа эффекта усиления диффузного отражения может быть связана с образованием продуктов радиолиза ПТФЭ. В частности, в случае спектров диффузного отражения исходного и облученного до 0,1 кГр ПТФЭ, разностный спектр 3, приведённый на Рис. 1 а, может быть аппроксимирован набором из шести кривых Лоренца, с максимумами при 240,2; 277,3; 318,6;

371,0; 764,4; 845,0 нм. Предположительно, полосы с максимумами при 240,2; 277,3; 318,6 нм могут соответствовать поглощению двойных связей (-CF=CF-), фторкарбонильных групп (-COOF), пероксидных макрорадикалов (-CFOO·) [2]. Происхождение интенсивных и широких полос с максимумами при 371,0 и 764,4 нм может быть связано с образованием полиенильных радикалов (-[CF=CF]_n- [2]), структура которых содержит неспаренный электрон, делокализованный на нескольких расположенных рядом двойных связях, соответственно [3]. Природа малоинтенсивной полосы 845 нм неизвестна. Можно предполагать, что

её происхождение связано с продуктами радиолиза примесей, адсорбированных на поверхности полимера [1].

Как известно [1], особенностью рассеяния света по закону Рэлея является усиление вклада от рассеяния света в коротковолновой области спектра. Незначительная величина уменьшения коэффициента диффузного отражения облученного ПТФЭ в области 220 – 300 нм – от 0,9 до 0,75 (Рис. 1, а, спектр 2) позволяет считать, в первом приближении, вклад от рассеяния света Рэлея в рассматриваемом случае пренебрежимо малым.

Таблица 1. Значения и величина изменения коэффициентов диффузного и зеркального отражения света (R_d , R_m и ΔR_d , ΔR_m , отн. ед., соответственно) от поверхности исходного и гамма-облученного до дозы 0,1 кГр политетрафторэтилена

λ , нм	Коэффициент диффузного отражения политетрафторэтилена, R_d , отн. ед. и величина эффекта ΔR_d , отн. ед.			Коэффициент зеркального отражения политетрафторэтилена, R_m , отн. ед. и величина эффекта ΔR_m , отн. ед.		
	исходный	0,1 кГр	ΔR_d	исходный	0,1 кГр	ΔR_m
250	0,64	0,84	+0,20	0,68	0,93	+0,25
300	0,69	0,90	+0,21	0,70	0,93	+0,23
350	0,71	0,92	+0,21	0,71	0,91	+0,21
400	0,72	0,92	+0,20	0,72	0,91	+0,19
450	0,72	0,90	+0,18	0,72	0,90	+0,17
500	0,72	0,89	+0,17	0,73	0,89	+0,17
550	0,71	0,87	+0,16	0,73	0,89	+0,16
600	0,70	0,86	+0,16	0,72	0,89	+0,17
650	0,68	0,85	+0,17	0,71	0,89	+0,18
700	0,66	0,84	+0,18	0,70	0,90	+0,19
750	0,65	0,84	+0,19	0,71	0,92	+0,21
800	0,65	0,83	+0,18	0,74	0,95	+0,21
850	0,65	0,83	+0,18	0,75	0,95	+0,20

Также было обнаружено возрастание, по сравнению с исходным полимером, величины коэффициента зеркального отражения гамма-облученного ПТФЭ от 0,16 до 0,25 в области длин волн 220 – 850 нм (Рис. 2, а, таблица 1). Природа эффекта усиления зеркального отражения тоже может быть связана с образованием и накоплением продуктов радиолиза в ПТФЭ, γ -облученном до 0,1 кГр (Рис. 2, а, спектр 3). Разностный спектр 3 может быть аппроксимирован набором из пяти кривых Лоренца с максимумами при 228,7; 278,6; 317,3; 771,0; 848,3 нм. Как следует из изложенного выше, происхождение полос 228,7; 278,6; 317,3 нм может быть связано с накоплением двойных связей, фторкарбонильных групп и пероксидных макрорадикалов. Происхождение полос 771,0 и 848,3 нм может быть связано с примесями [1].

Анализ спектров диффузного и зеркального отражения света для исходного и облученного до 0,1 кГр ПТФЭ в области 220 – 300 нм (Фиг. 2, а, спектры 1, 2) позволяет сделать вывод об определяющем влиянии продуктов радиолиза ПТФЭ на отражение света от его поверхности при 0,1 кГр. При этом вклад светорассеяния в отражение света от поверхности ПТФЭ при малых дозах незначительный.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории криохимии и радиационной химии

Института проблем химической физики РАН - старшему научному сотруднику П.П. Куцу и заведующему лабораторией Д.П. Кирюхину за помощь в организации и проведении радиационной обработки и плодотворное обсуждение проблем, рассмотренных в настоящем сообщении. Оптические измерения выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников».

Список литературы

1. Use of Spectralon as a Diffuse Reflectance Standard for in-Flight Calibration of Earth-Orbiting Sensors / [C. J. Bruegge, A. E. Stiegman, R. A. Rainen, A. W. Springsteen] // Optical Engineering. – 1993. – Vol. 32. – pp. 805-814.
2. Милинчук, В. К. Макрорадикалы / В. К. Милинчук, Э. Р. Клишпонт, С. Я. Пшежецкий. – М.: Химия, 1980. – 264 с.
3. Милинчук, В. К. Основы радиационной стойкости органических материалов / [В. К. Милинчук, Э. Р. Клишпонт, В. И. Тупиков]. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 256 с.
4. Влияние терморadiационной модификации на поверхностную кристаллизацию политетрафторэтилена / [М. А. Арсентьев, К. С. Полуниин, С. М. Рындя, А. С. Смолянский] // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 9. – С. 34–36.

УДК 54-386

Жариков А.П., Магомедбеков Э.П., Кузнецов В.В.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ Ga^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+} ПРИРОДНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА С КОНЪЮГАТАМИ, ОРГАНОТРОПНЫМИ К ПРОСТАТИЧЕСКОМУ СПЕЦИФИЧЕСКОМУ МЕМБРАННОМУ АНТИГЕНУ

Жариков Артем Павлович, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии

e-mail ajarikov@mail.ru

Магомедбеков Эльдар Парпачевич, к.х.н., доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии

Кузнецов Виталий Владимирович, д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии

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

В настоящее время существует потребность в синтезе новых таргетных радиофармацевтических препаратах для проведения диагностики и терапии рака предстательной железы. Целью данной работы было проведение этапа меченых конъюгатов, органотропных к простатическому мембранному антигену металлами природного изотопного состава с последующим изучением их констант устойчивости для перспектив разработки радиофармацевтических препаратов.

Ключевые слова: ПСМА, РФП, конъюгаты ПСМА, рак предстательной железы, диагностика, терапия

STUDY OF THERMODYNAMIC STABILITY COMPLEXATION OF METALS Ga^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+} NATURAL ISOTOPIC COMPOSITION WITH ORGANOTROPIC CONJUGATES TO PROSTATIC SPECIFIC MEMBRANE ANTIGEN

Zharikov Artem Pavlovich, Magomedbekov Eldar Parpachevich, Kuznetsov Vitaly Vladimirovich

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

Currently there is a need for the synthesis of new targeted radiopharmaceuticals for the diagnosis and treatment of prostate cancer due to toxicity to patients. The aim of this work was to conduct the labeling phase of conjugates organotropic to prostatic specific membrane antigen with metals of natural isotopic composition with the subsequent study of their stability constants for the prospects of developing radiopharmaceuticals.

Key words: PSMA, RFPs, conjugates PSMA, prostate cancer, diagnostics, therapy

Одной из наиболее распространенных злокачественных опухолей у мужчин является рак предстательной железы, который часто связан с повышением уровня простат-специфического антигена (ПСА) в сыворотке крови. ПСА – это белок, вырабатываемый нормальными эпителиальными клетками предстательной железы. Первоначальная диагностика и скрининг рака простаты выполняется обычно путем определения уровня ПСА в сыворотке. Поэтому правильный первоначальный диагноз и точность его постановки остаются сложной задачей. Более точная диагностика может быть обеспечена с помощью позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) с использованием радиофармацевтических препаратов (РФП). На данный момент разработано и разрабатывается большое количество радиофармацевтических препаратов на основе простат-специфического мембранного антигена (ПСМА). При раке простаты ПСМА экспрессируется на раковых клетках, что делает его отличной мишенью для адресной доставки диагностических и терапевтических агентов. Типичными радионуклидами для ПЭТ-диагностики является галлий-68 и гадолиний-64 для МРТ, а для терапии Тб-149, Ас-225. В работе использованы металлы природного изотопного состава, идентичные по своим химическим свойствам, соответствующим бета

и альфа эмиттерам, что значительно дешевле и безопаснее. Целью данной работы стало исследование устойчивости комплексов аналогов ПСМА-конъюгата PSMA-617 с галлием, гадолинием, тербием и лантаном-аналогом актиноидов, как моделей компонентов радиофармпрепаратов для тераностики.

Комплексы Ga^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+} должны отвечать ряду основных условий, а именно быть термодинамически устойчивыми при физиологических значениях pH и/или кинетически стабильными в течение периода, соответствующего времени медицинского обследования [1]. Для дальнейшей разработки эффективных радиофармацевтических препаратов Ga^{68} , Gd^{64} , Тб-149, Ас-225 для ПЭТ, МРТ и терапии соответственно, важной задачей является определение констант устойчивости комплексов галлия(III), гадолиния(III), тербия(III) и лантана(III) с конъюгатами ПСМА, для чего в данной работе устойчивость исследуемых комплексов с аналогами конъюгата PSMA-617 на основе хелатора DOTA, была изучена методом ВЭЖХ.

Экспериментальная часть

Аналоги конъюгата, органотропного к ПСМА были предоставлены МГУ им. Ломоносова. Для изучения комплексообразования использовали

гексагидрат хлорида галлия (III), гексагидрат хлорида гадолиния (III), гексагидрат хлорида тербия (III) и безводный хлорид лантана (III) марки «х.ч.». Измерение pH исследуемых растворов, для приготовления которых применяли свежеполученный трис буфер и натрий фосфатный буфер, проводили с помощью Ph метра «Эксперт» с раздельной парой электродов с комбинированным pH-электродом и датчиком температуры с точностью ± 0.1 К (Россия). 100 мкл конъюгата с концентрацией 1 мг/мл переносили в вials объемом 1,5 мл, туда же вносили 900 мкл 0,1 М трис буфера, перемешивали в течении 5 минут. Далее добавляли 100 мкл соли металла с концентрацией 0,1 мг/мл. Потом раствор нагревали на водяной бане в течении 10 минут при 95 °С. После остывания добавляли 30 мкл аскорбиновой кислоты (150 мг/мл), далее доводили pH раствора до 7,4 с помощью натрий фосфатного буфера. Для определения константы устойчивости были приготовлены 3 раствора по методике, описанной выше, в которых варьировались концентрации солей металлов. Приготовленные комплексы проанализировали на ВЭЖХ и рассчитали равновесные концентрации компонентов. Далее была рассчитана равновесная концентрационная константа, после чего ее пересчитали на константу устойчивости. Как наиболее оптимальный был выбран изократический режим ВЭЖХ-ДМД, где элюентами являлись: 0,1% HCOOH в H₂O и ацетонитрил.

Обсуждение результатов

Для определения констант устойчивости комплексов были проведены эксперименты методом ВЭЖХ-ДМД, которые отражены на наложенных хроматограммах (рисунки 1-2).

Таблица 1. Концентрации комплексов Ga³⁺ после проведения экспериментов с 3 образцами

№ образца	Площадь пика комплекса	Концентрация комплекса, моль/л
1	21589,5; 2262,451	$4,067 \times 10^{-5}$; $7,8 \times 10^{-4}$
2	21135,8; 2262,451	$3,982 \times 10^{-5}$; $7,8 \times 10^{-4}$
3	20421,9; 2262,451	$3,847 \times 10^{-5}$; $7,8 \times 10^{-4}$

Таблица 2. Концентрации комплексов Gd³⁺ после проведения экспериментов с 3 образцами

№ образца	Площадь пика комплекса	Концентрация комплекса, моль/л
1	21620,5; 2294,47	$4,07 \times 10^{-5}$; $7,05 \times 10^{-5}$
2	21620,8; 2294,47	$4,07 \times 10^{-5}$; $7,05 \times 10^{-5}$
3	21620,9; 2065,42	$4,07 \times 10^{-5}$; $6,34 \times 10^{-5}$

Таблица 3. Концентрации комплексов Tb³⁺ после проведения экспериментов с 3 образцами

№ образца	Площадь пика комплекса	Концентрация комплекса, моль/л
1	21840,037; 2041,933	$4,12 \times 10^{-5}$; $6,27 \times 10^{-5}$
2	21840,8; 2041,933	$4,12 \times 10^{-5}$; $6,27 \times 10^{-5}$
3	21841,9; 2041,933	$4,12 \times 10^{-5}$; $6,27 \times 10^{-5}$

Таблица 4. Концентрации комплексов La³⁺ после проведения экспериментов с 3 образцами

№ образца	Площадь пика комплекса	Концентрация комплекса, моль/л
1	21249,578; 1702,011	$4,0 \times 10^{-5}$; $5,23 \times 10^{-5}$
2	21260,821; 1702,011	$4,01 \times 10^{-5}$; $5,23 \times 10^{-5}$
3	21300,9; 1702,011	$4,02 \times 10^{-5}$; $5,23 \times 10^{-5}$

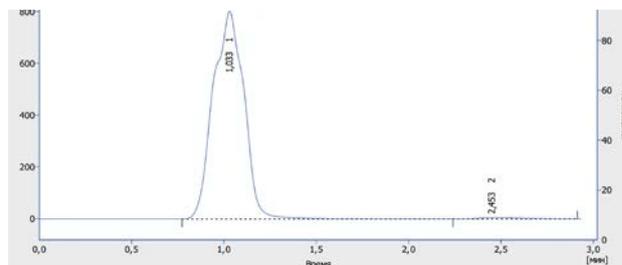


Рис. 1. Наложенные хроматограммы комплексов с Ga³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, La³⁺ при 243 нм с первым конъюгатом

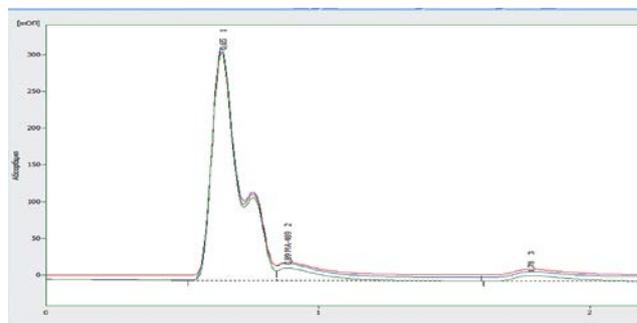


Рис. 2. Наложенные хроматограммы комплексов с Ga³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, La³⁺ при 243 нм с вторым конъюгатом

Из рисунков 1-2 мы определили площади пиков комплексов, рассчитав по уравнению

$$C_{\text{исл}} = \frac{S_{\text{пик}} C_{\text{ст}}}{S_{\text{ст}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исл}}$ и $C_{\text{ст}}$ – концентрации вещества в исследуемом образце и в стандарте соответственно, моль/л;

$S_{\text{исл}}$ и $S_{\text{ст}}$ – площади пиков, получившихся концентраций комплексов в образцах.

Результаты и расчеты представлены в таблице 1, таблице 2, таблице 3 и таблице 4.

После определения концентрации, образовавшихся комплексов, становится возможным определить равновесные концентрации конъюгатов и солей металлов по данному уравнению:

$$[A]_0 = [A] + [AB]. \quad (2)$$

$$[B]_0 = [B] + [AB]. \quad (3)$$

После чего по данной формуле:

$$K_{уст} = \frac{[A_x B_y]}{[A]^x [B]^y}, \quad (4)$$

где $[A]$, $[B]$, $[A_x B_y]$ – равновесные концентрации A , B и комплекса $A_x B_y$ соответственно.

Результаты расчетов приведены в таблице 5, таблице 6, таблице 7 и таблице 8.

Таблица 5. Результаты расчетов константы равновесия комплексов Ga^{3+} , Gd^{3+} с первым и вторым конъюгатом

№	Ga^{3+}		Gd^{3+}	
	K_p	$lg K_p$	K_p	$lg K_p$
1	$9,9 \times 10^5$; $3,86 \times 10^3$	5,996; 3,587	$9,9 \times 10^5$; $3,86 \times 10^3$	5,996; 3,587
2	$5,4 \times 10^5$; $9,03 \times 10^3$	5,732; 3,95	$5,5 \times 10^5$; $9,03 \times 10^3$	5,732; 3,95
3	$2,4 \times 10^5$; $2,686 \times 10^4$	5,386; 4,42	$2,3 \times 10^5$; $2,686 \times 10^4$	5,397; 4,42

Таблица 6. Результаты расчетов константы равновесия комплексов Tb^{3+} , La^{3+} с первым и вторым конъюгатом

№	Tb^{3+}		La^{3+}	
	K_p	$lg K_p$	K_p	$lg K_p$
1	$4,9 \times 10^4$; $7,6 \times 10^3$	4,69; 3,88	$2,2 \times 10^4$; $2,8 \times 10^3$	4,34; 3,44
2	$1,21 \times 10^5$; $2,4 \times 10^4$	5,08; 4,38	$5,09 \times 10^4$; $6,6 \times 10^3$	4,71; 3,82
3	$4,3 \times 10^4$; $4,4 \times 10^5$	4,63; 5,64	$1,4 \times 10^5$; $2,1 \times 10^4$	5,15; 4,32

Так как комплекс очень устойчивый, чтобы получить реальную константу устойчивости необходим пересчет. При пересчете были учтены следующие процессы: 1) значение констант равновесия; 2) Ph; 3) H^+ ; 4) процесс гидролиза; 5) процесс протонирования [2,3,4]. Таким образом, средние константы устойчивости для комплексов с галлием и гадолинием составили $lg K_{ML} = 25,40$; 23,57 и 21,89; 23,57, и также тербием и лантаном $lg K_{ML} = 20,97$; 20,80 и 20,92; 20,05 соответственно.

Можно сделать вывод о том, что исследованные комплексы очень устойчивы и могут быть в дальнейшем рассмотрены, как потенциальные компоненты радиофармацевтических препаратов при проведении диагностики и терапии рака предстательной железы.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры органической химии МГУ им. Ломоносова, д.х.н., профессору Мажуга А.Г., к.х.н., младшему научному сотруднику Мачулкину А.Э. и аспиранту Петрову С.А. за предоставленные конъюгаты.

Работа выполнена в рамках соглашения ГЗ 075-03-2020-232/3 (ГЗ FSSM-2020-0004)Пр

Список литературы

1. K. P. Baum, F. Rosch, Theranostics, Gallium-68, and Other Radionuclides. A Pathway to Personalized Diagnosis and Treatment, Springer, Heidelberg—New York—Dordrecht—London. 2013. 576 pp.
2. Martell, A. E.; Smith, R. M. Critical Stability Constants, Plenum Press, New York, 1974–1989, Vols. 1–6 and NIST Standard Reference Database 46 (Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes). Version 7.0. 2003.
3. Gyula Tircso, Zoltan Kovacs and A. Dean Sherry. Equilibrium and Formation/Dissociation Kinetics of some Lanthanide (III)-PCTA complexes. Inorg. Chem., 2006. November 13; 45(23): 9269–9280
4. Yu. Ya. Yakubovich and V. G. Alekseev Hydrolysis Constants of Tervalent Lanthanum and Lanthanide Ions in 0.1 M KNO_3 Solution. 2011.

УДК 544.421.032.76: 542.943-92

Червяков Н.М., Андреев А.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ДИОКСИДА УРАНА И ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОНАТА НАТРИЯ

Червяков Никита Михайлович, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; e-mail: hixita@yandex.ru**Андреев Андрей Владимирович**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);**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

*В данной статье представлены предварительные результаты исследования кинетики окислительного растворения диоксида урана и октаоксида триурана в водных растворах карбоната натрия в присутствии пероксида водорода.***Ключевые слова:** диоксид урана, октаоксид триурана, окислительное растворение, карбонат натрия, пероксид водорода.KINETIC STUDY OF THE OXIDATIVE DISSOLUTION OF UO_2 AND U_3O_8 IN AQUEOUS SODIUM CARBONATE SOLUTIONS

Chervyakov Nikita Mikhailovich, Andreev Andrew Vladimirovich, Boyarintsev Alexander Valentinovich, Stepanov Sergey Illarionovich

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

*In article presents preliminary data on the study of the oxidative dissolution kinetic of uranium dioxide and triuranium octoxide in aqueous sodium carbonate solutions in the presence of hydrogen peroxide.***Keywords:** uranium dioxide, triuranium octoxide, oxidative dissolution, sodium carbonate, hydrogen peroxide.

Изучение кинетических закономерностей и понимание химического поведения оксидов урана в процессах окислительного/радиолитического растворения/выщелачивания является критически важным как для разработки и совершенствования новых альтернативных карбонатных методов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), так и для моделирования процессов коррозии ОЯТ в условиях длительного хранения в геологических формациях. Разработка альтернативных используемому в промышленном масштабе ПУРЕКС-процессу карбонатных и карбонатно-щелочных методов переработки ОЯТ [1-4] обусловлена, прежде всего, повышением безопасности экстракционного передела, снижением коррозионной активности перерабатываемых сред, снижением потерь минорных актиноидов и вовлечением их в переработку, снижением объема высокорadioактивных отходов и повышением экономических показателей процесса переработки.

Для окисления $U(IV)$ до $U(VI)$ в карбонатных средах могут быть использованы различные окислители – кислород, озон, пероксид водорода, тиосульфаты щелочных металлов или аммония, гипохлорит натрия и др., а также процессы анодного окисления. Среди предложенных в литературе химических окислителей, пероксид водорода, с нашей точки зрения, является наиболее предпочтительным для использования в процессах окислительного растворения ОЯТ. Пероксид водорода не только эффективно окисляет основу уранового оксидного

ОЯТ - UO_2 или U_3O_8 в составе волоксирированного ОЯТ, но и участвует в реакциях образования смешанных пероксо-карбонатных соединений $U(VI)$ преимущественно состава $[UO_2(O_2)_x(CO_3)_y]^{(2-2x-2y)}$ (где $x=1-3$, $y=3-x$), которые при увеличении концентрации $U(VI)$ в карбонатном растворе переходят в полиядерные соединения - $M_4[(UO_2)_2(O_2)_2(CO_3)_2]$ или $M_6[(UO_2)_3(O_2)_2(CO_3)_4]$. Растворимость таких соединений более чем в 4 раза выше, по сравнению с карбонатными комплексами $U(VI)$. Это позволяет получать растворы с концентрацией $U(VI)$ до 200 г/л. Большим преимуществом пероксида водорода является, то, что его добавление не усложняет химического состава карбонатных растворов и не приводит к накоплению в них солей т.к. продуктами его разложения являются газообразный кислород и вода. Кроме того, пероксид водорода образуется в результате радиолитического разложения воды при воздействии α - и γ -излучения в процессах переработки высокорadioактивных растворов, а также при сонолизе воды в условиях ультразвуковой интенсификации процесса окислительного растворения оксидов урана.

Несмотря на имеющиеся в литературе [5,6] кинетические данные окислительного растворения UO_2 и U_3O_8 в водных растворах карбонатов натрия, калия и аммония, необходимо проведение дополнительных исследований в этой области с целью уточнения и более полного понимания кинетических закономерностей поведения оксидов урана в процессе окислительного растворения.

Целью работы явилось: изучение кинетики растворения UO_2 и U_3O_8 в водных растворах карбоната натрия в присутствии пероксида водорода.

В качестве исходного соединения урана использовали порошок оксида урана(IV), состав которого по данным РФА (JCPDS–PDF2 № 20–1344)

соответствовал $UO_{2,25}$. Величина удельной поверхности ($S_{уд}$) рассчитанная с использованием метода БЭТ образца порошка $UO_{2,25}$ составляла $3,3 \text{ м}^2/\text{г}$. На рис. 1 представлены микрофотографии исходного образца $UO_{2,25}$.

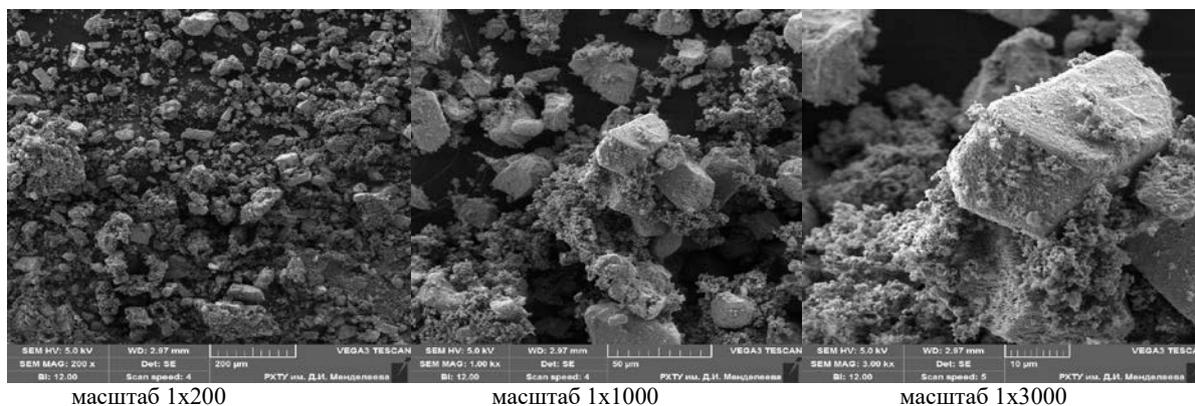


Рис. 1. Микрофотографии исходного образца порошка $UO_{2,25}$ используемого в работе

Для приготовления водных карбонатных растворов навеску Na_2CO_3 , квалификации «хч», взятую с точностью $\pm 0,0001 \text{ г}$ растворяли в дистиллированной воде. В качестве окислителя использовали 30% водный раствор H_2O_2 , квалификации «хч», расчетное количество которого добавляли либо в начале процесса растворения, либо через определенные интервалы времени для поддержания постоянной концентрации. Изучение кинетики растворения оксидов урана проводили в стеклянном реакторе емкостью 100 мл с водяной рубашкой подключенной к ванне термостата. Температуру процесса поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Перемешивание осуществляли на магнитной мешалке. Для определения скорости и времени протекания процесса через определенные интервалы времени проводили отбор проб объемом 0,2–0,5 мл, которые перед анализом центрифугировали в течение 10 мин при 1500 об/мин для отделения остатков твердой фазы. Концентрацию урана в водных растворах определяли окислительно-восстановительным титрованием ванадатом аммония в присутствии дифениламин-4-сульфоната натрия или фотометрическим методом с Арсеназо-3.

Образцы октаоксида триурана получали при термической обработке исходного порошка $UO_{2,25}$ в атмосфере воздуха в течение 120 мин. Во всех случаях конечный продукт представлял собой монофазный продукт - U_3O_8 (JCPDS–PDF2 № 76–1850). В табл. 1 представлены величины $S_{уд}$ образцов порошков U_3O_8 полученных при различных температурах (t).

Таблица 1. Величины $S_{уд}$ образцов U_3O_8 полученных при различной температуре обработки $UO_{2,25}$ в атмосфере воздуха в течение 120 мин.

$t, ^\circ\text{C}$	480	600	800	1000	1200
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	3,8	3,7	1,8	0,8	0,1

Как видно, с ростом температуры обработки, снижается $S_{уд}$ образцов U_3O_8 , что обусловлено увеличением среднего размера частиц, залечиванием пор и повышением доли кристаллической фазы.

При изучении кинетики окислительного растворения $UO_{2,25}$ в водных растворах Na_2CO_3 - H_2O_2 при различных условиях, было установлено, что при увеличении концентрации H_2O_2 с 0,1М до 0,9М скорость растворения $UO_{2,25}$ в 1,0М растворе Na_2CO_3 повышается, при этом доля $UO_{2,25}$ перешедшего в карбонатный раствор возрастает с 33% до 45%, рис. 2(А). В случае окислительного растворения образцов порошков U_3O_8 , полученных при различных температурах из $UO_{2,25}$, было установлено, что повышение температуры образования U_3O_8 с 480°C до 1200°C приводит к снижению скорости его растворения в растворе 1,0М Na_2CO_3 -0,1М H_2O_2 , рис. 2(Б), что обусловлено снижением удельной поверхности частиц и повышением доли кристаллической фазы U_3O_8 . Полнота растворения в условиях проведенных экспериментов - 75°C и Т:Ж=1:50, $\tau=90$ мин была достигнута только для образца U_3O_8 , полученного при 480°C . Выход на равновесие для образца U_3O_8 полученного при 1200°C не наблюдали даже за 180 мин, в то время как для остальных образцов U_3O_8 равновесие было достигнуто за 20–30 мин.

Для определения констант скорости процесса и лимитирующей стадии проводили математическое моделирование экспериментально полученных зависимостей $\alpha_{U(VI)}$ от времени кинетическими уравнениями, которые широко применяются для описания кинетики гетерогенных процессов в системах твердое – газ. Применимость этих уравнений к системам твердое – жидкость может быть подтверждена адекватностью описания экспериментальных данных, которая зависит от степени линеаризации кинетических кривых в координатах соответствующего уравнения.

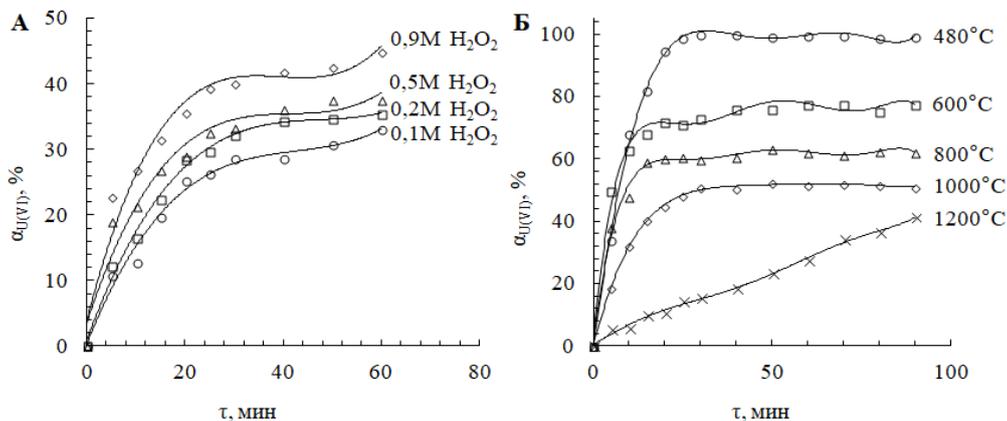


Рис. 2. Кинетические кривые растворения UO_2 в $1,0\text{M Na}_2\text{CO}_3$ в присутствии H_2O_2 при 75°C , $\text{T:Ж}=1:50$ (А) и U_3O_8 в $1,0\text{M Na}_2\text{CO}_3$ в присутствии $0,1\text{M H}_2\text{O}_2$ при 75°C , $\text{T:Ж}=1:50$ (Б)

Таблица 2. Величины k для окислительного растворения UO_2 и U_3O_8 в $1,0\text{M Na}_2\text{CO}_3$ в присутствии H_2O_2 при 75°C и $\text{T:Ж}=1:50$, рассчитанные в координатах уравнения Яндера. R – коэффициент корреляции.

Образцы UO_2					
$C(\text{H}_2\text{O}_2), \text{M}$	0,1	0,2	0,5	0,9	
$k, \text{мин}^{-1}$	0,0003	0,0005	0,0006	0,001	
R	0,9543	0,9867	0,9825	0,9740	
Образцы U_3O_8					
$t, ^\circ\text{C}$	480	600	800	1000	1200
$k, \text{мин}^{-1}$	0,023	0,007	0,004	0,002	<0,0001
R	0,9644	0,9783	0,9794	0,9895	0,9599

Проведенные расчеты показали, что уравнение Яндера $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = k\tau$, удовлетворительно описывает экспериментальные кинетические кривые и может быть использовано для расчета констант скорости окислительного растворения UO_2 и U_3O_8 в растворах $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ при различных условиях. Расчетные величины констант скоростей (k) определенные по величинам тангенсов угла наклона на анаморфозах построенных в координатах уравнения Яндера для начальных участков кинетических кривых представлены в табл. 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-63-46006.

Список литературы

- Asanuma, N., Asano, Yu., Tomiyasu, H. Concept of a new nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions / RECOD 98. 5 International conference on recycling, conditioning and disposal. Paris (France), SFEN 1998. P. 709-716.
- Goff, G.S., Brodnax, L.F., Cisneros, M.R., et al. Development of a Novel Alkaline Based Process for Spent Nuclear Fuel Recycling / Los Alamos National Lab. AIChE Annual Meeting, 2007, 11-07-07.
- Kim, K.W., Chung, D.Y., Yang, H.B., et al. A conceptual process study for recovery of uranium alone from spent nuclear fuel by using high alkaline carbonate media // Nucl. Technol. 2009. Vol. 166. № 2. P. 170–179.
- Stepanov, S.I., Chekmarev, A.M. Concept of spent nuclear fuel reprocessing // Doklady Chemistry. 2008. Vol. 423. № 1. P. 276–278.
- Peper, S.M., Brodnax, L.F., Field, S.E., et al. Kinetic study of the oxidative dissolution of UO_2 in aqueous carbonate media // J. Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43. P. 8188-8193.
- Kim, K.W., Chung, D.Y., Yang, H.B., et al. An oxidative leaching of uranium in a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-CO}_3^{2-}$ system for a recovery of U alone from spent fuel without TRU / GLOBAL 2009. – 2009. Annual Meeting. Paper 9429.

УДК 542.61:546.62

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

СПОСОБЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА КАРБОНАТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СКАНДИЯ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА

Хтет Йе Аунг, аспирант 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., заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

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

Гозиян Александр Владимирович, генеральный директор
ООО «Инредтех», Москва, Россия

В данной статье представлены результаты исследования выщелачивания скандия из отходов переработки бокситов по методу Байера – красных шламов в водных растворах карбоната натрия в условиях акустической и гидродинамической обработки.

Ключевые слова: скандий, красный шлам, карбонат натрия, карбонизация, выщелачивание, ультразвуковая интенсификация, кавитационная обработка.

INTENSIFICATION METHODS OF SCANDIUM LEACHING FROM RED MUD IN CARBONATE SOLUTIONS

Htet Ye Aung, Boyarintsev Alexander Valentinovich, Stepanov Sergey Illarionovich, Goziyan Aleksandr Vladimirovich *

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

* Limited Liability Company «Inredtek», Moscow, Russia.

This article presents the results of the study of scandium leaching from bauxite residue - red mud in aqueous sodium carbonate solutions under acoustic and hydrodynamic treatment.

Keywords: scandium, red mud, sodium carbonate, carbonization, leaching, ultrasonic cavitation, hydrodynamic cavitation.

При переработке бокситов по способу Байера скандий и другие редкоземельные элементы (РЗЭ) полностью переходят в красный шлам (КШ) и их содержание в нем возрастает в ~1,5–2 раза по сравнению с исходным бокситом [1]. Размещение КШ в шламохранилищах приводит к безвозвратным потерям этих ценных металлов. Например, только одного скандия в составе КШ ежегодно теряется от 740 до 1420 тонн [2]. С одной стороны КШ, сбросы которых ежегодно составляют около 90–130 млн. тонн являются токсичными (из-за высокого содержания щелочи, pH=11–12,5) для окружающей среды, человека и представляет собой большую проблему для производителей глинозема и прилегающих к перерабатывающим предприятиям и шламохранилищам территорий. Размещенные в шламохранилищах КШ являются источниками загрязнения щелочами поверхностных и подземных водоемов, а также значительной запыленности атмосферы. С другой стороны КШ являются перспективным комплексным сырьем для получения редких металлов (РМ). С учетом дефицитности этих металлов и возрастающей в них потребности мировой экономики весьма актуальной является разработка способов выделения РМ из КШ. На данный момент предложены различные варианты

как частичной, так и комплексной переработки КШ с использованием пиromеталлургических и гидрометаллургических процессов. Особое внимание уделяется комплексной переработке КШ, с извлечением наиболее ценных полезных компонентов, особенно скандия, имеющего не только высокую стоимость, но и чрезвычайную важность в плане технического применения [3].

В гидрометаллургических процессах для извлечения РЗЭ из КШ используют растворы минеральных или некоторых органических кислот и карбонатные среды. Использование растворов кислот обеспечивает относительно легкую вскрываемость КШ, однако связано с высокой коррозионной активностью к материалам оборудования, образованию многокомпонентных солевых растворов которые сложно перерабатывать и утилизировать. Переработка КШ в карбонатных средах характеризуется прежде всего пониженной коррозионной активностью перерабатываемых сред, повышенной безопасностью для окружающей среды, возможностью регенерации карбонатных солей и организации оборота растворов в технологический цикл. Проведение выщелачивания КШ в условиях карбонизации характеризуется селективностью извлечения в карбонатный раствор циркония, титана,

РЗЭ, галлия и др. РМ при этом основа КШ (соединения железа, алюминия и кремния) остается в нерастворимом остатке. Однако относительно низкое извлечение скандия и других ценных компонентов из КШ в условиях карбонизации требует привлечения различных методов интенсификации, в частности виброкавитационной [4] или ультразвуковой [5]. Сочетание сорбции из пульпы с ультразвуковой обработкой (УЗО) позволяет существенно повысить извлечение скандия из КШ в условиях карбонизации [5].

Целью работы явилось изучение влияния ультразвуковой или гидродинамической интенсификации на извлечение скандия из отхода переработки бокситов – красного шлама при его выщелачивании в карбонатных средах в условиях карбонизации.

В работе использовали воздушно-сухой КШ с остаточным влагосодержанием ~0,5%. Методом РФА, в КШ идентифицированы фазы: Fe_2O_3 (JCPDS № 73–2234), $\text{AlO}(\text{OH})$ (JCPDS № 81–0465), $(\text{Fe},\text{Mg})\text{Al}_2\text{SiO}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ (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 представлено в таблице 1. Фракционный 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%.

Таблица 1. Содержание металлов в образце КШ (% 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	

Опыты с акустической интенсификацией процесса выщелачивания проводили при использовании ультразвукового волновода стержневого типа, соединенного с генератором ультразвуковых волн и консолью управления аппарата Булава–II УЗАП–3/22–ОП производства ОАО «Центр ультразвуковых технологий» г. Бийск. Ультразвуковую обработку в процессе выщелачивания проводили при частоте $22\pm 1,65$ кГц и интенсивности >10 Вт см^{-2} в стационарных условиях. В условиях УЗО в реактор помещали 500 мл 2,0 М раствора Na_2CO_3 , и 50–100 г образца КШ. После загрузки всех реагентов в реактор включали подачу газообразного $Q(\text{CO}_2)=0,5\text{--}1,5$ л/мин. Процесс выщелачивания проводили в режиме агитационного перемешивания магнитной мешалкой – УЗО. Через определенные интервалы времени, проводили отбор пульпы и ее фильтрование на керамическом фильтре (фильтр Шотта) под вакуумом ($P=0,7\text{--}0,9$ бар) создаваемым водоструйным насосом. После чего в маточных растворах проводили определение содержания скандия и при необходимости других металлов методом эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой на приборе Jobin Yvon Emission–JY 38 (Франция) или iCAP™ Q (производства «Thermo Fisher Scientific», USA). Кавитационную обработку в процессе карбонатного выщелачивания проводили в специальном реакторе-кавитаторе оригинальной конструкции, предоставленном ООО «Инредтех».

При карбонатном выщелачивании скандия из КШ в присутствии углекислого газа, несмотря на теоретически высокую растворимость карбонатных комплексов скандия в таких растворах, степень его извлечения в растворы не превышает 20–25% [3]. Одним из перспективных способов интенсификации

гетерофазных процессов, в частности процесса выщелачивания скандия и других РЗЭ из КШ в карбонатных средах, основанном на физических воздействиях является УЗО, применение которой может позволить повысить технологические показатели процесса. В результате прохождения ультразвука через жидкие и жидко–дисперсные среды возникает акустическая кавитация и ряд сопутствующих эффектов – радиационное давление, электрические разряды, микротечения и т.д., которые способствуют ускорению массообменных процессов в системе [6].

Непрерывная УЗО карбонатной пульпы КШ позволяет существенно снизить время процесса и повысить извлечение Sc из КШ в условиях карбонизации. За 1 мин выщелачивания КШ 1,0М Na_2CO_3 при барботаже CO_2 ($Q=1,5$ л/мин), $T:Ж=1:5$ и $20\pm 2^\circ\text{C}$, величина $\alpha(\text{Sc})$ могла достигать ~50%, однако при увеличении времени УЗО концентрация скандия в карбонатном растворе существенно снижалась. Как было показано ранее [7] при выщелачивании скандия из КШ концентрированными растворами Na_2CO_3 , может протекать гидролиз карбонатных комплексов скандия и образование малорастворимых вторичных карбонатных осадков состава $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=2\text{--}5$. Барботаж газообразного CO_2 в условиях карбонатного выщелачивания скандия из КШ приводит к повышению извлечения скандия. Однако в результате пропускания через растворы Na_2CO_3 газообразного CO_2 происходит изменение соотношения $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ и снижение pH раствора, что с одной стороны приводит к подавлению процесса образования вторичных карбонатных осадков скандия указанного выше состава, а с другой стороны, в случае избытка CO_2 , приводит к образованию малорастворимых форм алюминия и

соосаждению с ним скандия. По-видимому, в условиях УЗО происходит как интенсификация выщелачивания скандия из КШ, так и ускорение процессов вторичного осадкообразования. Очевидно, что скорость выщелачивания при УЗО и скорость вторичного осадкообразования высоки, что не позволяет в таком варианте эффективно извлекать скандий в карбонатные растворы из КШ, особенно при организации промышленного процесса.

В условиях периодической УЗО пульпы в режиме: 20 мин агитационное перемешивание при барботаже CO_2 – 10 мин УЗО, уже на первом цикле выщелачивания $\alpha(\text{Sc})$ составила более 36%. Это подтверждает возможность интенсификации выщелачивания Sc из КШ за счет снижения времени выщелачивания более чем в 2–3 раза и приводит к повышению $\alpha(\text{Sc})$ при воздействии УЗО. В то же время, длительная УЗО с периодическим агитационным перемешиванием при барботаже CO_2 (4 цикла выщелачивания, суммарное время 120 мин) приводит к постепенному снижению $\alpha(\text{Sc})$ до 10–15%, вызванного вторичным осадкообразованием.

Таким образом, карбонатное выщелачивание Sc из КШ в условиях УЗО требует подбора таких условий проведения процесса, при которых бы не протекало вторичное осадкообразование с выделением Sc из растворов, т.е. необходимо устойчивое удержание Sc в карбонатном растворе. Одним из вариантов снижения количества вторичных осадков Sc из карбонатных растворов при выщелачивании в условиях УЗО является снижение времени обработки и общего времени цикла процесса. Однако проведение выщелачивания в сокращенном временном цикле (5 мин агитационное перемешивание при барботаже CO_2 – 5 мин УЗО) приводило к снижению $\alpha(\text{Sc})$ уже на первом цикле выщелачивания. В последующих циклах предотвратить выделение Sc из карбонатного раствора в вторичный осадок не удалось, в результате чего извлечение Sc снижалось на 15–20% за 5 циклов выщелачивания одной порции КШ.

С учетом полученных выше результатов, было проведено 5 ступенчатое выщелачивание Sc из КШ, свежими порциями Na_2CO_3 в режиме 5 мин агитационное перемешивание при барботаже CO_2 – 5 мин УЗО. Величина $\alpha(\text{Sc})$ за 5 ступеней составила 39%. Проведение 3–х ступенчатого выщелачивания Sc из одной и той же порции КШ свежими 1,0 М растворами Na_2CO_3 в режиме ступени 20 мин агитационное перемешивание при барботаже CO_2 – 10 мин УЗО без барботажа CO_2 , позволяло извлекать в карбонатный раствор более 42% скандия. Между

циклами выщелачивания твердую фазу отфильтровывали и без промывки направляли в следующий цикл выщелачивания.

Проведение процесса карбонатного выщелачивания КШ в условиях карбонизации и гидродинамической кавитации в реакторе-кавитаторе, позволяло достигать за одну ступень 50–55%-го извлечения скандия при этом время выщелачивания сокращалось в 1,5–2 раза. В данном варианте проведения выщелачивания не происходило образования вторичных осадков скандия, как в случае УЗО, хотя условия проведения процесса были идентичными. Тонкие механизмы протекания процесса в «кавитационных средах» пока не установлены, но можно на основании общего эффекта предполагать, что в условиях высокого кавитационного воздействия происходит удаление блокирующей поверхность зерна КШ тонкой пленки вторичных осадков, образующихся в карбонатных средах, что и приводит к повышению выхода скандия в раствор. В тоже время при УЗО происходит не только обновление поверхности, но и ускорение побочных реакций вторичного осадкообразования, что требует организации проведения процесса карбонатного выщелачивания скандия из КШ на восходящей части кинетической кривой без перехода на ее ниспадающую часть.

Список литературы

1. Бенеславский, С.И. Минералогия бокситов. М.: Недра, 1978. – 168 с.
2. 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.
3. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. – 386 с.
4. Патент РФ 2536714, 27.12.2014.
5. Патент РФ 2630183, 09.05.2017.
6. Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н., Эскин Г.И. Основы физики и техники ультразвука. М.: «Высшая школа». 1987. – 352 с.
7. Маунг Маунг Аунг, Хтет Йе Аунг, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Извлечение скандия при карбонатной переработке красных шламов // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 9. С. 42–44.

УДК 542.61

Нгуен Тхи Иен Хоа, Степанов С.И.

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

Нгуен Тхи Иен Хоа, аспирант 3-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: yenhao7234@gmail.com;

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

Синергетная экстракция смесями экстрагентов широко используется для разделения редкоземельных элементов. В настоящей работе изучена химия экстракции La(III) смесями нитрата метил-три-н-октиламмония и три-н-бутилфосфата из нитратных растворов методом изоляричных серий. По положению максимумов на синергетной кривой установлены составы экстрагирующихся смешанных комплексных соединений нитрата лантана (III) с изученными экстрагентами. Основными экстрагируемыми соединениями являются комплексы состава $[CH_3(C_8H_{17})_3N]_n[La(NO_3)_{3+n}(1-3)(C_4H_9O)_3PO]$, $n=1-3$.

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

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

Nguyen Thi Yen Hoa, Stepanov Sergey Illarionovich

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 La (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 Lanthanum (III) complexes with extractants up to position of maximums on the synergic curve are established. The general extracted complex is $[CH_3(C_8H_{17})_3N]_n[La(NO_3)_{3+n}(1-3)(C_4H_9O)_3PO]$, $n=1-3$.

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

Лантан является редкоземельным элементом (РЗЭ), давшим наименование группе следующих за ним элементов – лантаноиды. В концентратах РЗЭ, выделенных из различных видов минерального сырья, содержание лантана колеблется от 2,6 % для гагаринита Катугинского месторождения до 27,3 % для апатита Кольского полуострова [1]. После группового разделения суммарных концентратов La(III) переходит в группу легких РЗЭ и, наряду с церием, составляет основу этой группы. Традиционным методом разделения РЗЭ легкой группы на индивидуальные элементы является экстракция из азотнокислых растворов три-н-бутилфосфатом (ТБФ) или его растворами в углеводородном разбавителе (УВР) [1-2]. В то же время, разделительная экстракция ТБФ требует применения относительно высокой концентрации HNO_3 в исходных водных растворах – от 1,0 до 4,0 М. Использование смесей ТБФ с экстрагентами других классов позволяет проводить эффективную экстракцию РЗЭ из низкоконцентрированных по азотной кислоте растворов. Характерным примером такой экстракции является разделение РЗЭ средней группы по линии Sm/Gd смесями ТБФ и нитрата метилтриалкиламмония (ТАМАН) [3] при использовании исходных растворов, содержащих 0,05-0,2 М HNO_3 .

Целью настоящей работы явилось изучение химии экстракции лантана(III) из нитратных растворов с низкой кислотностью смесями нитрата метилтриоктиламмония (ТОМАН) и ТБФ в условиях

близких к насыщению экстрагента, методом изоляричных серий. Необходимость в выборе таких условий обусловлена, прежде всего, потенциальной возможностью более эффективного выделения лантана(III) из концентратов легкой группы РЗЭ.

В работе использован La_2O_3 , ТБФ и ТОМАН квалификации «ч», NH_4NO_3 , HNO_3 , NH_4OH и толуол – «хч». Исходные растворы La(III) готовили растворением точных навесок La_2O_3 и NH_4NO_3 в рассчитанной аликвоте 2,0 М водного раствора HNO_3 . Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу на 250 мл и доводили до метки дистиллированной водой. 1,0 М изоляричные растворы ТОМАН и ТБФ в толуоле готовили растворением навесок экстрагентов, взвешенных с точностью $\pm 0,0001$ г, в мерной колбе на 100 мл с последующим доведением до метки растворителем. 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 La(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли трилометрически в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [5]. Содержание La(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 О:В = 1:1, температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, времени контакта фаз 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 La(III) проводили по формуле (1);

$$D_{La} = (C_{\text{исх.}} - C_{\text{равн.}}) / C_{\text{равн.}}, \quad (1)$$

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

$$S_{La} = D_{La}^{\text{см}} / (D_{La}^1 + D_{La}^2), \quad (2)$$

где: S_{La} – синергетный эффект (коэффициент), $D_{La}^{\text{см}}$, D_{La}^1 , D_{La}^2 – коэффициенты распределения La(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 D_{La} и S_{La} также проводили оценку ошибки определяемых параметров в соответствии с [6].

На рисунке 1 представлены зависимости коэффициентов распределения La(III) от концентрации ТБФ, ТОМАН и состава их 1,0 М изолярильных смесей при экстракции из нитратных растворов, содержащих 0,88 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 и 0,01 М HNO_3 .

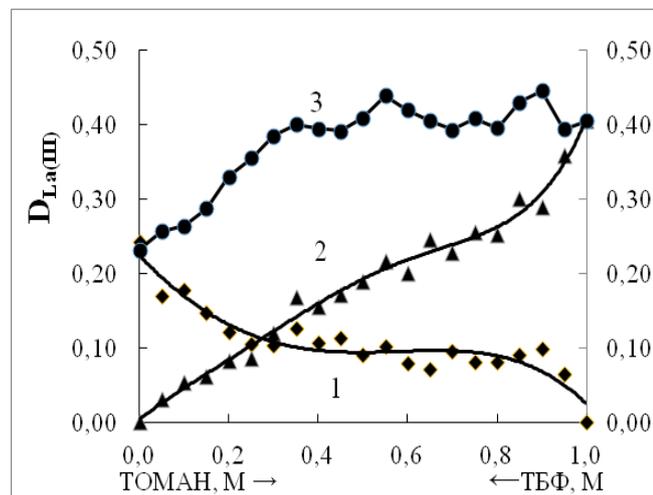


Рис. 1. Зависимость D_{La} от концентрации ТБФ (1), ТОМАН (2) и состава 1,0 М изолярильных смесей ТБФ+ТОМАН (3) при экстракции La(III) из нитратных растворов

Зависимости D_{La} от концентрации ТБФ или ТОМАН носят нелинейный возрастающий характер, а зависимость D_{La} от состава смесей представляет кривую с несколькими максимумами. Аналогичные максимумы проявляются на синергетной кривой, представленной на рисунке 2.

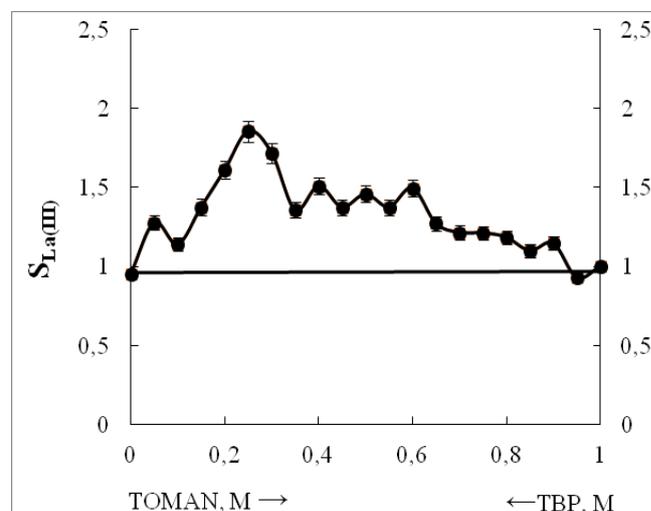


Рис. 2. Зависимость $S_{La}(I)$ от состава 1,0 М изолярильных смесей ТБФ+ТОМАН в толуоле

Положение максимумов на зависимости $D_{La} = f(\text{состав смеси})$ совпадает с их положением на зависимости $S_{La} = f(\text{состав смеси})$, что указывает на образование устойчивых смешанных комплексов. Рассчитанная по экспериментальным данным средняя относительная ошибка точек на синергетной кривой составляет 3,62 %, что указывает на статистическую значимость всех максимумов.

С учетом высокой исходной концентрации $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и наличия высаливателя – NH_4NO_3 , органическая фаза в каждой точке близка к насыщению, что позволяет рассматривать состав, отвечающий синергетному максимуму, как состав синергетного комплекса. Мольное соотношение металл : экстрагент 1 : экстрагент 2 соответствует отношению этих компонентов в экстрагируемом соединении.

В таблице 1 представлены мольные отношения $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, ТБФ и ТОМАН для точек максимумов на синергетной кривой. Для каждого состава ТБФ:ТОМАН может быть предложена формула экстрагируемого соединения, исходя из положения, что нитратные группы соли лантана и экстрагента ТОМАН, а также фосфорильные группы ТБФ составляют внутреннюю координационную сферу комплекса согласно координационному числу катиона лантана.

Таблица 1. Мольные отношения $\text{La}(\text{NO}_3)_3$: ТБФ : ТОМАН в максимумах синергетной кривой при экстракции $\text{La}(\text{III})$ из нитратных растворов, содержащих 0,88 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 4,0 М NH_4NO_3 и 0,01 М HNO_3

ТБФ, М	0,95	0,75	0,6	0,5	0,4	0,25	0,1
ТОМАН, М	0,05	0,25	0,4	0,5	0,6	0,75	0,9
ТБФ:ТОМАН	~19: 1	3:1	3:2	1:1	2:3	1:3	1:9
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$, орг., М	0,17	0,23	0,24	0,255	0,26	0,25	0,27
ТБФ: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	5,6	3,3	2,5	1,96	1,5	1,0	0,37
ТОМАН: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0,3	1,1	1,7	1,96	2,3	3,0	3,3

Мольные отношения ТБФ:ТОМАН = 3:1, 3:2 и 1:1 с учетом мольных отношений $\text{La}(\text{NO}_3)_3$:ТБФ(ТОМАН) удовлетворяют комплексным соединениям состава $\text{R}_4\text{N}[\text{La}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}]$, $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5 \cdot (2-3)(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}]$ и $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}]$, соответственно, где R_4N – четвертичный катион ТОМАН, $(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}$ – ТБФ. Лучшее экстрагируемым комплексом ($S_{\text{La}}=1,86$) является однозарядный нитратный комплекс, содержащий три фосфорильные группы ТБФ во внутренней координационной сфере. При бидентатном связывании нитратных групп координационное число (к.ч.) La^{3+} в этом комплексе составит 11. Максимальное к.ч. для лантаноидов составляет 12 [8]. Рост содержания ТОМАН в смесях приводит к вытеснению фосфорильного лиганда нитратным, что проявляется в образовании двухзарядного нитратного комплекса лантана с двумя фосфорильными лигандами (к.ч.=12). При дальнейшем повышении концентрации ТОМАН в смеси экстрагируется трехзарядный нитратный комплекс, с вытеснением второго фосфорильного лиганда ТБФ: $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6 \cdot (\text{R}'\text{O})_3\text{PO}]$, к.ч.=13. Можно полагать, что молекула ТБФ входит во внешнюю координационную сферу комплекса, что приводит к снижению синергетного эффекта до $S_{\text{La}}=1,2$.

Проявление синергетного эффекта в точке 0,95 МТБФ+0,05 М ТОМАН обусловлено, по-видимому, образованием комплекса $\text{R}_4\text{N}[\text{La}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}]$, дополнительно сольватированного свободными молекулами ТБФ (мольное отношение $\text{La}(\text{NO}_3)_3$:ТБФ=5,6) состава $\text{R}_4\text{N}[\text{La}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}] \cdot (2-3)\text{ТБФ}$.

Таким образом, синергетная экстракция $\text{La}(\text{III})$ 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 однозарядного анионного комплекса лантана с тремя 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 $\text{La}(\text{III})$ смесями ТБФ-ТОМАН аналогична химии экстракции других РЗЭ, в том числе $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{Y}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$.

Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов: учеб. пособие – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 136 с.
2. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
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. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. – 360 с.
6. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: из-во «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.
8. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. /Под ред. Орловского В.П. и Чудинова Н.Н. М.: Наука, 1984. – 235 с.

УДК 542.61

Нгуен Тхи Иен Хоа, Степанов С.И.

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

Нгуен Тхи Иен Хоа, аспирант 3-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: yenhao7234@gmail.com;

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

Синергетная экстракция смесями экстрагентов широко используется для разделения редкоземельных элементов. В настоящей работе изучена химия экстракции Pr(III) смесями нитрата метил-три-н-октиламмония и три-н-бутилфосфата из нитратных растворов методом изоляриальных серий. По положению максимумов на синергетной кривой установлены составы экстрагирующихся смешанных комплексных соединений нитрата празеодима (III) с изученными экстрагентами. Основными экстрагируемыми соединениями являются комплексы состава $[CH_3(C_8H_{17})_3N]_n[Pr(NO_3)_{3+n}(1-2)(C_4H_9O)_3PO]$, $n=2-3$ и $[CH_3(C_8H_{17})_3N]_3[Pr(NO_3)_6]R_4NNO_3$.

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

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

Nguyen Thi Yen Hoa, Stepanov Sergey Illarionovich

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 Pr(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 Praseodimium(III) complexes with extractants up to position of maximums on the synergic curve are established. The general extracted complex is $[CH_3(C_8H_{17})_3N]_n[Pr(NO_3)_{3+n}(1-2)(C_4H_9O)_3PO]$, $n=2-3$ and $[CH_3(C_8H_{17})_3N]_3[Pr(NO_3)_6]R_4NNO_3$.

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

Празеодим является одним из редкоземельных элементов (РЗЭ) легкой группы и, наряду с церием, лантаном и неодимом, концентрируется в этой группе при разделении суммарных концентратов, полученных из минерального сырья [1]. Его содержание в исходных концентратах невысоко и изменяется от 1,7 % для руд Катугинского месторождения до 6% для лопарита Кольского полуострова.

Традиционным методом разделения РЗЭ легкой группы на индивидуальные элементы является экстракция из азотнокислых растворов три-н-бутилфосфатом (ТБФ) или его растворами в углеводородном разбавителе (УВР) [1-2]. В то же время, в ряде предыдущих работ для разделения некоторых РЗЭ из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты были предложены синергетные смеси нитратов четвертичного аммония и ТБФ [3-4]. Настоящая работа продолжает систематические исследования по химии экстракции РЗЭ из нитратных растворов с дефицитом азотной кислоты смесями анионообменного и нейтрального экстрагентов, в качестве которых используются нитрат метилтриоктиламмония (ТОМАН) и ТБФ.

Целью настоящей работы явилось изучение химии экстракции празеодима(III) из нитратных растворов с низкой кислотностью смесями ТОМАН и ТБФ в условиях близких к насыщению экстрагента, методом изоляриальных серий. Проводимые исследования направлены на выявление различий в химическом поведении элементов легкой группы РЗЭ для разработки более эффективных методов их разделения.

В работе использован Pr_6O_{11} , ТБФ и ТОМАН квалификации «ч», NH_4NO_3 , HNO_3 , NH_4OH и толуол – «хч». Исходные растворы Pr(III) готовили растворением точных навесок Pr_6O_{11} , NH_4NO_3 и рассчитанной аликвоты 2,0 М водного раствора HNO_3 в мерной колбе на 250 мл и доводили до метки дистиллированной водой. 1,0 М изоляриальные растворы ТОМАН и ТБФ в толуоле готовили растворением точно взвешенных навесок экстрагентов в мерной колбе на 100 мл с последующим доведением до метки растворителем. 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 [5]. Содержание Pr(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли трилометрически в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [6]. Содержание Pr(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 О:В = 1:1, температуре $20 \pm 2^\circ C$, времени контакта фаз 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 [7].

Расчет коэффициентов распределения Pr(III) проводили по формуле (1);

$$D_{Pr} = (C_{исх.} - C_{равн.}) / C_{равн.}, \quad (1)$$

где: D_{Pr} – коэффициент распределения Pr(III), $C_{исх.}$ и $C_{равн.}$ – исходная и равновесная концентрация Pr(III) в водном растворе, соответственно. Расчет синергетного эффекта проводили по известной формуле [8]:

$$S_{Pr} = D^{cm}_{Pr} / (D^1_{Pr} + D^2_{Pr}), \quad (2)$$

где: S_{Pr} – синергетный эффект (коэффициент), D^{cm}_{Pr} , D^1_{Pr} , D^2_{Pr} – коэффициенты распределения Pr(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 > 1 , наблюдается синергетная экстракция, если < 1 – антагонистический эффект. При расчете D_{Pr} и S_{Pr} также проводили оценку ошибки определяемых параметров в соответствии с [7].

На рисунке 1 представлены зависимости коэффициентов распределения Pr(III) от концентрации ТОМАН, ТБФ и состава их 1,0 М изоляричных смесей при экстракции из нитратных растворов, содержащих 0,487 М Pr(NO₃)₃, 4,0 М NH₄NO₃ и 0,01 М HNO₃.

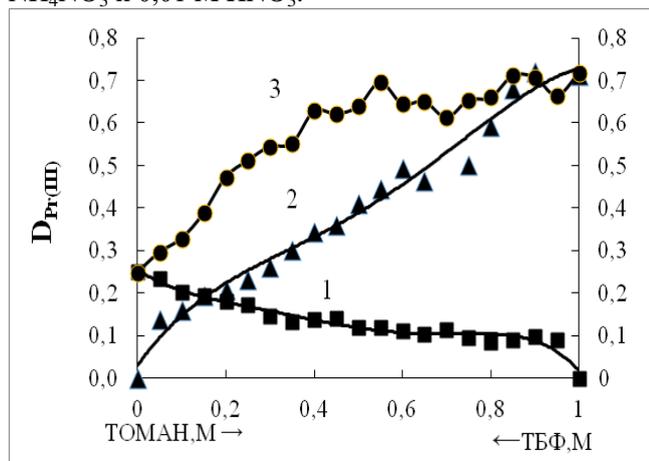


Рис. 1. Зависимость D_{Pr} от концентрации ТБФ (1), ТОМАН (2) и состава 1,0 М изоляричных смесей ТБФ+ТОМАН (3) при экстракции Pr(III) из нитратных растворов

Зависимости D_{Pr} от концентрации ТБФ или ТОМАН носят нелинейный возрастающий характер, а зависимость D_{Pr} от состава смесей представляет кривую с несколькими максимумами. Синергетная кривая, представленная на рисунке 2, включает как максимумы, соответствующие максимумам на зависимости $D_{Pr}=f(\text{состав смеси})$, так и минимумы, в областях с преобладанием одного экстрагента. Рассчитанная по экспериментальным данным средняя относительная ошибка точек на синергетной кривой составляет 4,97 %, что указывает на статистическую значимость всех максимумов.

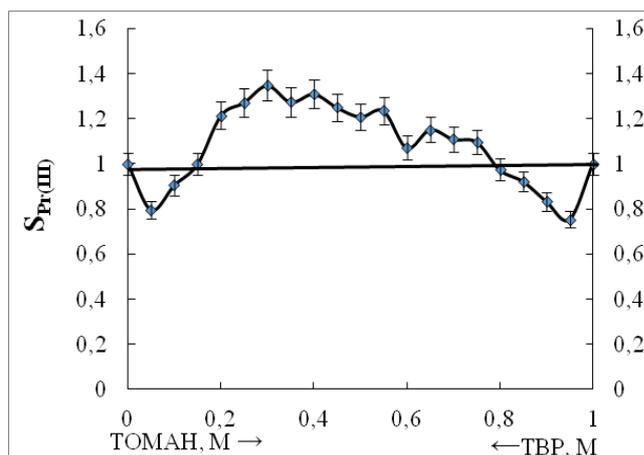


Рис. 2. Зависимость S_{Pr} от состава 1,0 М изоляричных смесей ТБФ+ТОМАН в толуоле

Необходимо отметить, что область составов смесей от 0,2 М ТОМАН+0,8 М ТБФ до 0,75 М ТОМАН+0,25 М ТБФ характеризуется синергетным эффектом больше 1. Области от 1,0 М ТБФ до 0,15 М ТОМАН + 0,85 М ТБФ и от 0,8 М ТОМАН+0,2 М ТБФ до 1,0 М ТОМАН характеризуются антисинергетной экстракцией Pr(III). В таблице 1 представлены мольные отношения Pr(NO₃)₃, ТБФ и ТОМАН для точек максимумов на синергетной кривой. На основании рассчитанных мольных отношений в точках максимумов могут быть определены составы экстрагируемых соединений.

Таблица 1. Мольные отношения Pr(NO₃)₃ : ТБФ : ТОМАН в максимумах синергетной кривой при экстракции Pr(III) из нитратных растворов, содержащих 0,487 М Pr(NO₃)₃, 4,0 М NH₄NO₃ и 0,01 М HNO₃

ТБФ, М	0,8	0,7	0,6	0,45	0,35	0,25
ТОМАН, М	0,2	0,3	0,4	0,55	0,65	0,75
ТБФ:ТОМАН	4:1	2,5:1	3:2	1:1,2	1:1,9	1:3
Pr(NO ₃) ₃ , орг., М	0,156	0,172	0,188	0,20	0,192	0,193
ТБФ:Pr(NO ₃) ₃	1,7	1,3	1,0	0,6	0,5	0,4
ТОМАН:Pr(NO ₃) ₃	1,3	1,7	2,1	2,8	3,4	3,9

Мольные отношения ТБФ:ТОМАН = 4:1, 2,5:1 и 3:1 с учетом мольных отношений $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$:ТБФ(ТОМАН) удовлетворяют комплексным соединениям состава $\text{R}_4\text{N}[\text{Pr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}]$, $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5 \cdot (1-2)(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}]$ и $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5 \cdot (\text{R}'\text{O})_3\text{PO}]$, соответственно, где R_4N – четвертичный катион ТОМАН, $(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}$ – ТБФ. Лучшее экстрагируемое комплексом ($S_{\text{Pr}}=1,86$) является двухзарядный нитратный комплекс, содержащий одну фосфорильную группу ТБФ во внутренней координационной сфере. При бидентатном связывании нитратных групп координационное число (к.ч.) Pr^{3+} в этом комплексе составит 11, при максимальном к.ч. для лантаноидов 12 [9]. Сравнение состава образующихся смешанных комплексов Pr^{3+} с аналогичными комплексами La^{3+} и Ce^{3+} показало, что комплексы празеодима включают в своем составе больше нитратных и меньше фосфорильных лигандов для одинаковых смесей экстрагентов. Это, по-видимому, обусловлено снижением радиуса ионов РЗЭ в ряду $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ за счет лантанидного сжатия [10].

Кроме того, ТБФ подавляет экстракцию $\text{Pr}(\text{III})$ в смесях с низким содержанием ТОМАН и снижает коэффициенты распределения $\text{Pr}(\text{III})$ в смесях с преобладающим содержанием ТОМАН, что обуславливает появление на синергетной кривой областей с антагонистическим эффектом. Также необходимо отметить, что при отношениях ТОМАН:ТБФ=2-3:1, превалирует экстракция комплекса с брутто формулой $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{R}_4\text{NNO}_3 \cdot 0,5(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}$, который может быть представлен как трехзарядный нитратный анионный комплекс состава $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]$, дополнительно сольватированный одной молекулой ТОМАН $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6] \cdot \text{R}_4\text{NNO}_3$. Свободные молекулы ТБФ сольватируя молекулы ТОМАН уменьшают их термодинамическую активность, что отражается на снижении величины синергетного эффекта с 1,35 до 1,1.

Таким образом, синергетная экстракция $\text{Pr}(\text{III})$ из нитратных растворов смесями ТБФ-ТОМАН сопровождается образованием смешанных комплексов, в которых внутреннюю координационную сферу занимают преимущественно нитратные лиганды четвертичной аммониевой соли и одна-две фосфорильные группы

ТБФ. Максимальный синергетный эффект проявляется при экстракции двухзарядного анионного комплекса лантана с одним фосфорильным лигандом ТБФ во внутренней координационной сфере. Превышение концентрации ТБФ в смеси над концентрацией ТОМАН в 5 раз подавляет экстракцию $\text{Pr}(\text{III})$, образуя область антагонистического эффекта. Превышение концентрации ТОМАН над концентрацией ТБФ в 2-3 раза приводит к распределению трехзарядного нитратного комплекса $\text{Pr}(\text{III})$, дополнительно сольватированного молекулой ТОМАН.

Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов: учеб. пособие – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 136 с.
2. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
3. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. – 347 с.
4. Нгуен Тхи Иен Хоа, Гавриченко Н.В., Степанов С.И. Синергетная экстракция $\text{Ce}(\text{III})$ из нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ.
5. 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.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. – 360 с.
7. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: из-во «Химия». 1971.–824 с.
8. Taube M., Siekierski S. О синергетических эффектах в экстракции урана и плутония. Nukleonika, 1961. – V.6. № 7-8 – P. 489-502.
9. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. /Под ред. Орловского В.П. и Чудинова Н.Н. М.: Наука, 1984. – 235 с.
10. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Metallurgizdat, 2018. – 732 с.

УДК 541.183 + 669.053.4

Смирнова А.Д., Вацура Ф.Я., Булгакова П.А., Трошкина И.Д.

УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА ИМПРЕГНАТА НА ОСНОВЕ ПЕРВИЧНОГО АМИНА

Смирнова Александра Дмитриевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Вацура Фёдор Ярославович, аспирант 2 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Булгакова Полина Андреевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

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

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

Приведены сведения о получении импрегнатов на основе первичных аминов, оценке их устойчивости в кислых модельных растворах в циклах сорбции и десорбции. Показано, что основные потери экстрагента наблюдаются в первых циклах. Даны рекомендации по работе с полученными импрегнатами.

Ключевые слова: импрегнат, первичный амин, стиролдивинилбензолный сополимер, растворы кислот, потери, циклические испытания.

SUSTAINABILITY OF THE PHASE COMPOSITION OF THE IMPREGNATE BASED ON THE PRIMARY AMINE

Smirnova Alexandra Dmitrievna, Vatsura Fedor Yaroslavovich, Bulgakova Polina Andreevna, Troshkina Irina Dmitrievna
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Information is given on the preparation of impregnates based on primary amines, and their stability in acidic model solutions in sorption and desorption cycles. It is shown that the main extractant losses are observed in the first cycles. Recommendations are given on working with the obtained impregnates.

Keywords: impregnate, primary amine, styrene-divinylbenzene copolymer, acid solutions, losses, cyclic tests.

Благодаря широкому применению редких и рассеянных элементов достигнуты большие успехи во многих областях современной техники: авиации, атомной энергетике, производстве конструкционных материалов, катализаторов и др. В настоящее время в промышленных масштабах производятся практически все редкие элементы. Этого удалось достичь благодаря широкому развитию научных исследований в области химии и технологии редких элементов, разработке новых методов концентрирования, разделения, восстановления соединений редких элементов и создания эффективных технологических процессов [1].

В технологии этих элементов широко применяются сорбционные и экстракционные процессы. С помощью этих процессов проводят извлечение, разделение, концентрирование элементов, переработку сырья, получение элементов высокой степени чистоты.

Для извлечения и разделения редких металлов применяют материалы, которые по свойствам занимают промежуточное положение между сорбентами и экстрагентами. Их получают в основном методом импрегнирования пористой матрицы экстрагентом. В англоязычной литературе такие материалы называют "Solvent Impregnated Resins" (SIR) [2]. В качестве пористой матрицы используют полимерные носители, иониты, активированные угли, силикагель и прочие синтетические и природные материалы [3]. Наиболее

распространенными носителями являются сополимеры стирола и дивинилбензола. Полимерные сорбенты имеют большую площадь поверхности и обладают высокой нагрузочной способностью.

Особенностью импрегнатов является отсутствие химической связи между экстрагентом и полимерной матрицей, что обуславливает их высокие кинетические свойства при реализации процессов извлечения редких элементов.

В качестве экстрагентов чаще применяют трибутилфосфат (ТБФ), фосфиноксид разнорадикальный (ФОР), ди-2-этилгексил фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) и др.

Наряду с этим экстрагентами могут быть не только фосфорорганические соединения, но и алифатические первичные, вторичные и третичные амины, а также четвертичные аммониевые основания (ЧАО). Амины обладают высокой устойчивостью к радиационному воздействию, что позволяет использовать их как экстрагенты для переработки радиоактивных материалов и ядерного топлива.

В настоящее время подробно изучена экстракция аминами и их солями анионных комплексов тория, урана, плутония и других элементов, а также минеральных кислот из серноокислых, солянокислых и азотнокислых сред.

Импрегнаты часто получают путем включения экстрагента в макропористые смолы [4], которые широко применяются для отделения и извлечения ионов металлов [5–11] и органических веществ [12,

13] из водных растворов благодаря их отличительным преимуществам: высокой эффективности и селективности, простоте в эксплуатации. Это способствовало тому, что подготовка и применение импрегнатов привлекли большое внимание исследователей в области гидрометаллургии, аналитической и экологической химии, радиохимии.

Из-за слабого взаимодействия между экстрагентом и полимерным носителем в импрегнатах могут быть потери экстрагента в процессах сорбционных циклов, поскольку считается, что экстрагент абсорбируется на смолах лишь посредством физической адсорбции [14, 15]. Причиной уменьшения содержания экстрагента является его естественная растворимость в водной фазе при контакте с ней. В гидрометаллургии такие потери экстрагента при работе с импрегнатами нежелательны, так как приводят к снижению адсорбционной способности к целевым ионам и ограничивают применение импрегнатов [16, 17]. Зачастую именно они ответственны за экономическую целесообразность осуществления процесса с использованием импрегнатов и других материалов подобного типа. В связи с этим исследования растворимости органической фазы импрегнатов, ее химической устойчивости в фазе полимерного носителя, повышение стабильности свойств импрегнатов приобретают актуальность для крупномасштабного промышленного их применения.

Методическая часть

Экспериментальный образец импрегната был приготовлен методом пропитки. Блок-схема его получения изображена на рисунке 1.

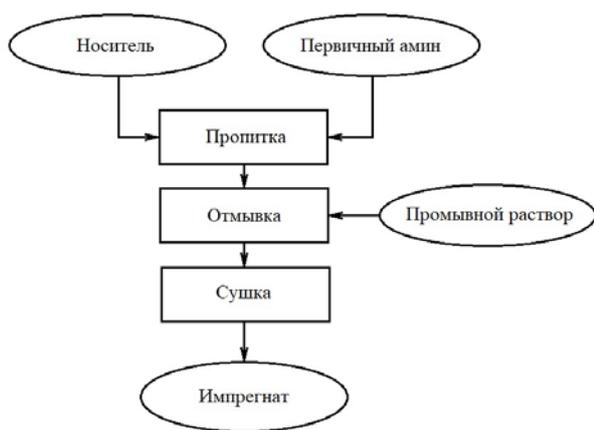


Рис. 1. Принципиальная блок-схема получения импрегната.

Полученный импрегнат содержал 50 % экстрагента по массе.

Для проведения циклических экспериментов по изучению устойчивости фазового состава импрегната использовали растворы серной (рН 2) и соляной (2 моль/дм³) кислот, имитирующие составы растворов в процессах сорбции и десорбции. Промывку импрегната после операций и между

циклами осуществляли небольшим количеством дистиллированной воды. После каждого цикла, включающего сорбцию, промывку и десорбцию, сорбент количественно декантировали, подвергали сушке, доводили до постоянного веса и взвешивали на аналитических весах. По разнице масс навески до и после операции определяли потери экстрагента на каждой операции и суммарно в цикле.

Экспериментальная часть

Данные об изменении массового содержания экстрагента в импрегнате на основе полимера стирола и дивинилбензола приведены на рисунке 2. Как видно из характера полученной кривой, наибольшие потери экстрагента наблюдаются в первых циклах (до четырех). В дальнейшем потери резко снижаются и составляют около 10–13 % за цикл. Полученные данные по потерям экстрагента в циклических испытаниях могут свидетельствовать о разном состоянии экстрагента в фазе носителя. По-видимому, в первую очередь в раствор, контактирующий с импрегнатом, переходит экстрагент, находящийся в макропорах стиролдивинилбензолного сополимера и возможно находящийся в виде микрокапель, затем начинает уходить из фазы импрегната экстрагент, физически адсорбированный на внутренней поверхности носителя. Потери такой формы экстрагента затруднены, при этом энергетически неоднородная поверхность носителя может также внести свой вклад.

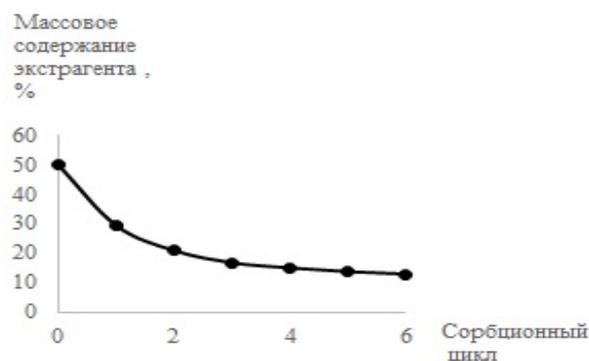


Рис. 2. Влияние количества сорбционных циклов на массовое содержание экстрагента в импрегнате.

Выводы

Методом пропитки получен импрегнат на основе макропористого стиролдивинилбензолного сополимера, содержащий в качестве функциональной составляющей первичный амин. В статических условиях на модельных кислых растворах, имитирующих состав технологических, в циклическом варианте изучена устойчивость импрегната в отношении потерь экстрагента. Установлено, что основная масса экстрагента переходит в раствор в первые четыре цикла, затем потери резко уменьшаются. Для снижения потерь экстрагента из импрегната и загрязнения раствора после сорбции токсичным экстрагентом

рекомендуется до начала работы проконтактировать импрегнат с водным раствором, чтобы удалить экстрагент, расположенный в порах и не связанный силами физической адсорбции с носителем.

Авторы выражают благодарность начальнику лаборатории АО ВНИИХТ Балановскому Николаю Владимировичу за предоставленные образцы стиролдвинилбензолных сополимеров и консультационную помощь.

Библиографический список

1. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т. II. М.: МИСИС. 1998. С. 229.
2. Warshawsky A. Extraction with solvent-impregnated resins // Ion Exchange and Solvent Extraction. 1981. V. 8, pt. 3. Pp. 229–310.
3. 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.
4. Экстракционная хроматография. Под ред. Брауна Т. и Герсини Г. М.: Мир. 1978. 627 с.
5. N. Kabay, J.L. Cortina, A. Trochimczuk, M. Streat. Solvent-impregnated resins (SIRs) – methods of preparation and their applications, React. Funct. Polym. 2010. V. 70. Pp. 484–496.
6. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Стройиздат, 1984. 201 с.
7. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ, 1989. 149 с.
8. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006. Т. L, № 5. С. 55–63.
9. Ягодин Г.А., Савельева В.И., Киреева Г.Н и др. Твёрдые экстрагенты и применение их для извлечения металлов // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1984. Т. 27, № 10. С. 1179–1184.
10. Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б. Синтез, свойства и применение твердых экстрагентов (обзор) // Химическая технология. 1991. № 5. С. 3–13.
11. Зеликман А.Н., Мякишева Л.В. Применение твёрдых экстрагентов в процессах извлечения и разделения редких металлов // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по экстракции, Адлер, 1991. М., 1991. С. 107.
12. B. Burghoff, J. Schiferli, J.S. Marques, A.B.D. Naan, Extractant screening and se-lection for methyl tert-butyl ether removal from aqueous streams // Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. Pp. 2887–2892.
13. K. Babić, L.V.D. Ham, A.D. Naan, Recovery of benzaldehyde from aqueous streams using extractant impregnated resins // React. Funct. Polym. 2006. V. 66. Pp. 1494–1505.
14. Kauckzor H.W., Meyer A. Structure and properties of levestrel resins // Hydrometallurgy. 1978. V. 3. Pp. 65–73.
15. Меретуков М.А. Использование импрегнированных материалов для извлечения и разделения цветных металлов: Обзор. информ. ЦНИИЭИЦМ. М., 1980. Вып. 3. 49 с.
16. Warshawsky A., Cortina J.L. Solvent impregnated resins: Performance and environmental applications in metal extraction // Proc. of the Intern. solvent extract. conf.: ISEC, 2002. Johannesburg, 2002. Pp. 493–499.
17. Покидышева И.Д. (Трошкина И.Д.), Савельева В.И., Киреева Г.Н. и др. Особенности ТВЭКСов при извлечении актиноидных элементов из азотнокислых растворов // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 1. С. 110–112.

УДК 669.849

Гакиев А.Л., Вей Мое Аунг, Трошкина И.Д.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫМ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ

Гакиев Адам Лечиевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

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

Трошкина Ирина Дмитриевна, д.т.н., профессор, 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

Изучена кинетика адсорбции рения из сернокисло-хлоридных растворов активированными углями, модифицированными углеродными нанотрубками NWC-Z (Россия). С использованием моделей псевдопервого, псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии рассчитаны константы скорости сорбции рения. Установлено, что лучшие результаты по обработке интегральных кинетических кривых получены при применении модели Еловича, что свидетельствует об энергетической неоднородности сорбента.

Ключевые слова: рений, адсорбция, кинетика, активированный уголь, углеродные нанотрубки, модель, константа скорости.

KINETICS OF RHENIUM ADSORPTION FROM SULFURIC-CHLORIDE SOLUTIONS BY NANOMODIFIED ACTIVATED CARBON

Gakiev Adam Lechievich, Wai Moe Aung, Troshkina Irina Dmitrievna

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

The kinetics of rhenium adsorption from sulfuric acid-chloride solutions by activated carbons modified with carbon nanotubes NWC-Z (Russia) was studied. Using the pseudo first, pseudo second order, Elovich, and internal diffusion models, the rhenium sorption rate constants are calculated. It was found that the best results on processing integral kinetic curves were obtained using the Elovich model, which indicates the energy heterogeneity of the sorbent.

Keywords: rhenium, adsorption, kinetics, activated carbon, carbon nanotubes, model, rate constant.

Разработка новых материалов и гидromеталлургических методов для глубокого и селективного извлечения микроколичеств редких и дефицитных элементов, связано с тем, что эти элементы присутствуют в полиметалльном сырье. Одним из таких элементов является рений, который из-за своих уникальных физических и химических характеристик нашел широкое применение во многих областях науки и техники. Материалы на основе рения используются в основном для создания жаропрочных суперсплавов, лопаток двигателей и катализаторов для нефтяной промышленности.

Из-за редкости и ограниченности мировых запасов рения, его применение необходимо только в тех областях, где он незаменим.

Сорбционные процессы с применением различных анионитов используются для выделения рения из низкоконцентрированных растворов, в которых он находится в виде перренат-иона со степенью окисления +7 [1]. Рециркуляцию рения проводят из отработавших ресурс лопаток, турбин и катализаторов. Концентрирование рения из товарного элюата возможно благодаря применению специфических сорбционных материалов – ТВЭКСОВ и импрегнатов [1, 2].

Для сорбционных процессов концентрирования рения из растворов полиметалльных руд таких как ренийсодержащее молибденовое сырье, используют

дешевые и наиболее распространенные сорбенты, например, активированные угли [1].

Цель данной работы – изучение кинетики адсорбции рения на наномодифицированных активированных углях российского производства при извлечении из сернокисло-хлоридных растворов.

В работе в качестве исходного угля использовали уголь марки NWC (AQUACARB 207C, Chemviron Carbon, UK), со следующими характеристиками: насыпная плотность 1150–1350 м²/г, адсорбционная емкость по метиленовому синему 230–270 мг/г, насыпная плотность 0,47–0,51 г/см².

Уголь марки NWC был модифицирован углеродными нанотрубками методом, разработанным Бураковым А.Е [3].

Эксперименты по сорбционному извлечению рения проводили в статических условиях из сернокисло-хлоридных растворов ([SO₄²⁻], 10 г/л; [Cl⁻], 1 г/л), с кислотностью, соответствующей рН 2. Концентрация рения составляла 10 мг/л.

Состав выбранного раствора моделировал состав продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд [4]. Соотношение фаз уголь : раствор во время сорбции рения составило 1:500 (г : мл).

Кинетику сорбции рения изучали методом ограниченного объема раствора.

Обработку кинетических данных проводили с использованием известных кинетических моделей: псевдопервого, псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии [5–7].

На рисунках 1–4 представлены данные, полученные линеаризацией по уравнениям этих моделей.

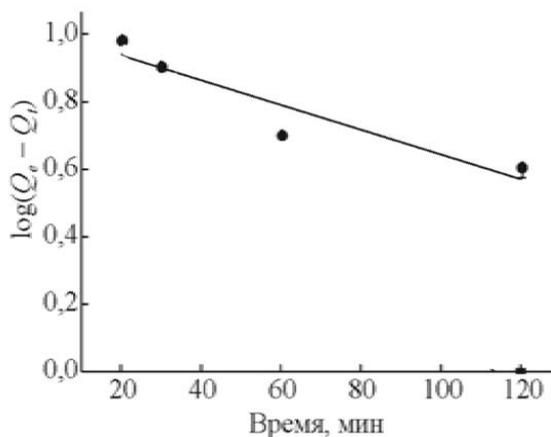


Рисунок 1. Моделирование кинетики сорбции перренатионов на модифицированном угле NWC-Z по уравнению псевдопервого порядка.

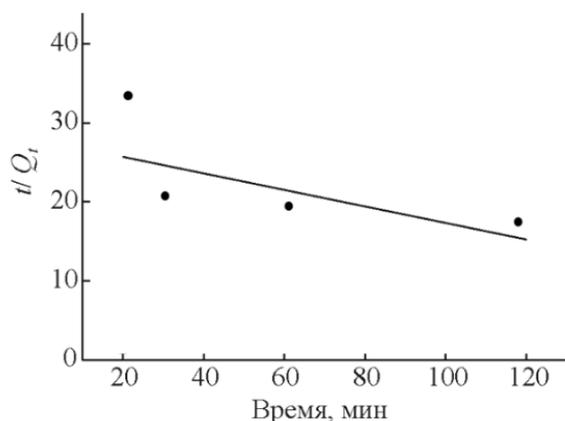


Рисунок 2. Моделирование кинетики сорбции ионов Re на модифицированном угле NWC-Z по уравнению псевдвторого порядка.

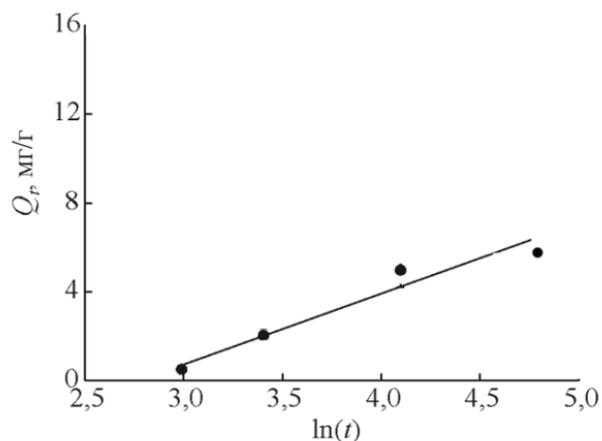


Рисунок 3. Моделирование кинетики сорбции ионов Re на модифицированном угле NWC-Z по уравнению Еловича.

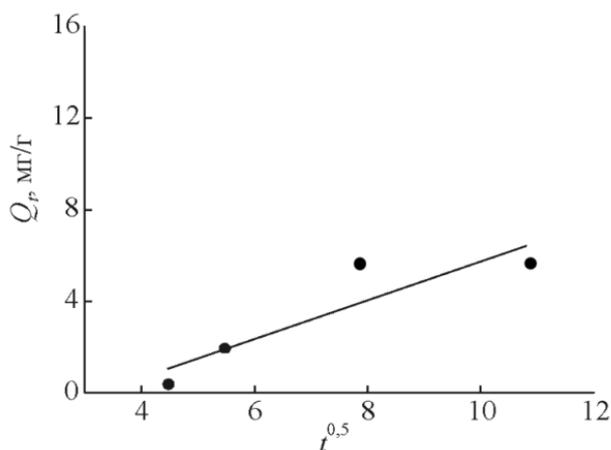


Рисунок 4. Моделирование кинетики сорбции ионов Re на модифицированном угле NWC-Z по уравнению внутренней диффузии.

В таблице 1 приведены значения констант скорости рения, рассчитанные по различным кинетическим моделям.

Таблица 1. Константы скорости рения при сорбции наномодифицированным углем*

Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок		Внутренняя диффузия		Модель Еловича	
$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1/2,302)t$		$1/Q_t = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t$		$Q_t = k_{id} t^{0,5} + C$		$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \tau$	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
0,00156	0,859	0,00101	0,158	0,845	0,889	0,883	0,970

* Q_e – равновесная сорбционная емкость, мг/г, Q_t – сорбционная емкость в момент времени t , мг/г; C – константа, мг/г; α – начальная скорость сорбционного процесса, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; β – константа скорости Еловича, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$; τ – время, мин.

Значения коэффициентов корреляции, как видно из данных таблицы, свидетельствуют о том, что кинетические данные по сорбции рения наномодифицированным углем лучше описываются моделью Еловича ($R^2 = 0,970$), что свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности угля NWC-Z.

Вывод

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика сорбции рения наномодифицированным углеродными нанотрубками углем NWC-Z. Обработка интегральных кинетических кривых по различным кинетическим моделям позволила установить, что для описания наиболее пригодна модель Еловича ($R^2 = 0,970$), которая свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности угля NWC-Z.

Авторы выражают благодарность кандидату технических наук, доценту Бураковой Ирине Владимировне за предоставленные образцы наномодифицированных углей и консультативную помощь при проведении работы.

Библиографический список

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
2. Rhenium // Mineral Commodity Summaries, 2020. P. 134–135.
3. Бураков А.Е., Буракова Е.А., Ткачев А.Г., Буракова И.В., Туголуков Е.Н. Повышение качественных характеристик адсорбентов при формировании поверхностной структуры углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов / Сорбционные и хроматографические процессы, 2013. Т. 13. Вып. 3. С. 334–342.
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, pp. 39-45.
6. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // J. of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 681–689.
7. Tran H.N., You S.-J., Hosseini-Bandegharaei A., Chao H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review // Water Research. 2017. Vol. 120. P. 88–116. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014.

УДК 535.343

Йе Ко Ко Хтун, Демина А.Ю., Жуков А.В., Чижевская С.В.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОЧЕВИНЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ YAG–0,5% Ce

Йе Ко Ко Хтун, аспирант 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, **Демина Анна Юрьевна**, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, **Жуков Александр Васильевич**, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: a.zhukov@muctr.ru

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.

Обсуждаются результаты синтеза иттрий-алюминиевого граната, допированного церием. Показано, что низкотемпературный метод сжигания смешанного нитратного раствора иттрия, алюминия и церия с последующей термообработкой прекурсора при 900°С является эффективным методом получения люминофоров. Интенсивность люминесценции синтезированных образцов зависит от содержания мочевины в растворе. Максимальной люминесценцией обладали порошки, синтезированные при соотношении мочевины и нитратов металлов $M/NO_3 = 0,4$.

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

INFLUENCE OF UREA CONTENT ON THE LUMINESCENT PROPERTIES OF YAG–0,5%Ce POWDERS

Ye Ko Ko Htun, Demina Anna Yurievna, Zhukov Alexander Vasilievich, Chizhevskaya Svetlana Vladimirovna

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

The results of the synthesis of yttrium-aluminum garnet doped with cerium are discussed. It is shown that the low-temperature method of burning a mixed nitrate solution of yttrium, aluminum, and cerium with subsequent heat treatment of the precursor at 900 ° C is an effective method for producing phosphors. The luminescence intensity of the synthesized samples depends on the urea content in the solution. The maximum luminescence was possessed by the powders synthesized at a ratio of urea and metal nitrates $M / NO_3 = 0.4$.

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

В настоящее время весьма актуальной для многих стран является задача уменьшения потребляемых материальных ресурсов (в том числе электроэнергии), и создание новых прорывных технологий на основе наноразмерных материалов. Значительно сократить потребляемую электроэнергию позволяет применение светодиодных ламп. Применяемые для освещения современные белые светодиоды состоят из чипа на основе InGaN, выращенного на сапфировой подложке, излучающего в синей области спектра, и нанесенного на его поверхность компаунда, состоящего из желтого люминофора (порошка иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами редкоземельных элементов), органической основы и стабилизирующих добавок. Иттрий-алюминиевый гранат, допированный церием (YAG:Ce), обладает высокой химической, термической и радиационной стойкостью [1]. Помимо белых светодиодов, YAG:Ce находит применение в качестве люминофора в электронно-лучевых трубках и в качестве сцинтилляторов. Эффективность люминесценции увеличивается с уменьшением размера частиц люминофора, поэтому способ получения порошка оказывает большое влияние на его свойства [2].

Традиционным методом получения порошков состава $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ является твердофазное взаимодействие оксидов или карбонатов РЗЭ и алюминия при высокой температуре (более 1500°С). Однако этот метод имеет некоторые недостатки: образуются химически неоднородные порошки с большим размером частиц, что вызывает необходимость использования операции измельчения, и как следствие – загрязнение порошков материалом мелющей гарнитуры [2]. Для получения качественных порошков с малым размером частиц синтез необходимо проводить при достаточно низких температурах. Одним из таких методов является метод сжигания растворов, основанный на взаимодействии нагретого раствора нитратов металлов с органическим восстановителем. В качестве восстановителя могут быть использованы такие соединения, как глицин, мочевина [3], причем, применение мочевины обеспечивает более высокую интенсивность люминесценции люминофоров.

Ранее нами было установлено, что максимальной люминесценцией обладает порошок, содержащий 0,5 мол. % церия. Помимо количества церия на характеристики порошков влияет соотношение между окислителем и восстановителем.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния количества мочевины на характеристики порошков иттрий-алюминиевого граната, допированного церием (0,5 мол. %), синтезированных методом сжигания смешанных растворов.

В качестве исходных соединений для синтеза порошков иттрий-алюминиевого граната использовали $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ «осч», $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «хч», $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ «хч», HNO_3 «осч». Исходные вещества в стехиометрически необходимом для получения порошков состава $\text{Y}_{2,85}\text{Ce}_{0,15}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ растворяли в кислоте и к полученному раствору добавляли заданное количество мочевины. Соотношение между мочевиной и нитратами металлов (M/NO_3) варьировали в интервале от 0,1 до 1.

Раствор нитратов металлов и мочевины упаривали в кварцевом стакане до состояния геля и помещали в нагретую до 500°C печь на 5 мин, после чего охлаждали на воздухе. Полученный прекурсор люминофора нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 900°C , выдерживали в среде CO в течение 5 часов, после чего охлаждали.

Спектры люминесценции образцов регистрировали с площади $11,34 \text{ мм}^2$ методом синхронного детектирования на волоконно-оптическом спектрометре QE6500 (Ocean Optics) в сопоставимых условиях. Источником возбуждения служил светодиод LLS-365 (при комнатной температуре). Стандартное отклонение между тремя параллельными измерениями интенсивности одного образца не превышало 3,5%, между измерением интенсивности трех параллельных образцов – 6 - 10%. Порошки также исследовали методом РФА на дифрактометре D2 PHASER (Bruker).

По данным РФА после термообработки при 900°C порошки иттрий-алюминиевого граната, синтезированные при соотношении M/NO_3 от 0,1 до 1,0, являются монофазными: представлены кубической фазой $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с параметром решетки $a = 12,066 \text{ \AA}$ и размером кристаллитов $\sim 40 \text{ нм}$ (рис. 1).

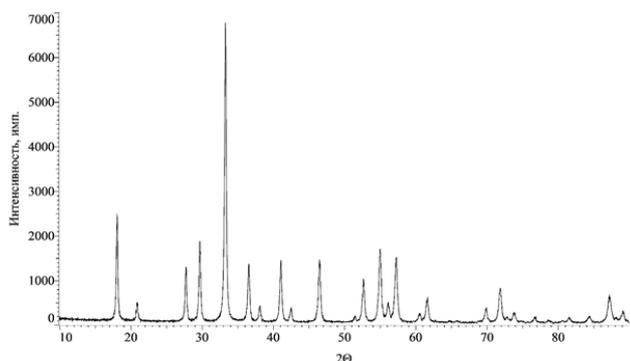


Рис. 1. Типичная дифрактограмма порошка иттрий-алюминиевого граната, допированного церием (0,5 мол. %), после термообработки при 900°C в течение 5 ч

На рис. 2 представлены спектры люминесценции порошков, синтезированных при разном соотношении восстановитель-окислитель.

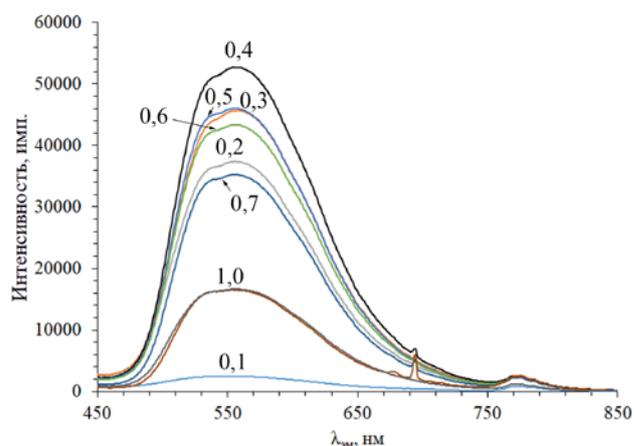


Рис. 2. Спектры люминесценции порошков ($\lambda = 556 \text{ нм}$), синтезированных при разных отношениях M/NO_3 (указаны на рисунке)

Можно видеть, что интенсивность люминесценции порошков иттрий-алюминиевого граната, допированного 0,5 мол. % церия, увеличивается с повышением содержания мочевины вплоть до $\text{M}/\text{NO}_3 = 0,4$, при котором достигает максимального значения (см. рис. 3).

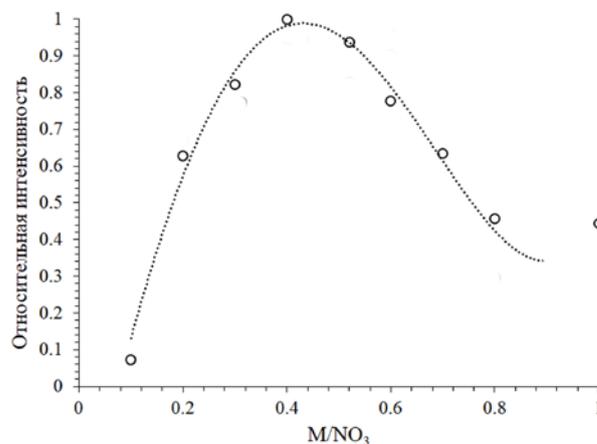


Рис. 3. Влияние содержания мочевины в растворе на относительную интенсивность люминесценции ($\lambda = 556 \text{ нм}$) порошков после термообработки при 900°C в течение 5 ч

Дальнейшее увеличение количества мочевины (до $\text{M}/\text{NO}_3 = 1,0$) приводит к снижению интенсивности люминесценции до 45% от максимального значения. Предположительно, экстремум при отношении $\text{M}/\text{NO}_3 = 0,4$ связан с формированием более совершенной микроструктуры вследствие максимального экзотермического эффекта реакции и образования порошка с максимальной удельной поверхностью. Подобный эффект при отношении восстановитель-окислитель равно 0,4 мы наблюдали при использовании глицина в синтезе порошков на основе иттрий-

алюминиевого граната [4,5], пентатитаната лития [6] и диоксида циркония [7].

Полученные данные свидетельствуют о том, что низкотемпературный метод сжигания смешанного нитратного раствора иттрия, алюминия и церия с последующей термообработкой прекурсора при 900°C является эффективным методом получения люминофоров с высокую интенсивностью люминесценции.

Интенсивность люминесценции зависит от содержания мочевины в растворе. Максимальной люминесценцией обладали порошки, синтезированные при соотношении мочевины и нитратов металлов $M/NO_3 = 0,4$.

Список литературы

1. Давыдова А.В. Павленок А.О. Добродей Е.Н и др. Получение и спектрально-люминесцентные характеристики композиционных материалов на основе YAG:Ce для светодиодных преобразователей // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. 2016. №. 3. С. 24-31.

2. Yen-Pei Fu, Shaw-Bing Wen, Chin-Shang Hsu. Preparation and characterization of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ and $Y_2O_3:Eu$ phosphors powders by combustion process // J. of Alloys and Compounds. 2008. V. 458. P. 318-322.

3. Ёе Ко Ко Хтун, Жуков А.В., Ёе Хтет Аунг, Чижевская С.В. Синтез порошков люминофоров на основе иттрий-алюминиевого граната методом

сжигания раствора // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 9. С. 52-54.

Ёе Ко Ко Хтун, Жуков А.В., Чижевская С.В. Характеристики порошков YAG:Ce, синтезированных для люминесцентной керамики методом сжигания с мочевиной // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2020» г. Минск, Республика Беларусь. 09-10 января 2020 г. С. 123-126.

4. Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V., Panov V.A. Nanostructured YAG and Er:YAG powders synthesized via glycine–nitrate technique for optically transparent ceramics // Combustion Science Technology. 2019. P. 1-16. <https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1654463>.

5. Жуков А.В., Бабенко А.С., Чижевская С.В., Нагубнева М.И., Попова Н.А. Синтез нанопорошков для оптически прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 88-89.

6. Бабенко А.С., Корнев П.В., Жуков А.В., Чижевская С.В. Синтез $Li_4Ti_5O_{12}$ // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 33-35.

7. Жуков А.В., Чижевская С.В., Клименко О.М., Меркушкин А.О. Синтез глицин-нитратным методом нанопорошков частично стабилизированного иттрием диоксида циркония для механически прочной керамики // Стекло и керамика. 2013. № 11. С. 19-23.

УДК 661.834:661.882.27

Стюф Э.А., Йе Ко Ко Хтун, Жуков А.В., Вавилов С.В., Чижевская С.В.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ ПЕНТАТИТАНАТА ЛИТИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

Стюф Эльвира Андреевна, студентка 6 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, **Йе Ко Ко Хтун**, аспирант 4 курса 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: a.zhukov@muctr.ru

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.

Вавилов Сергей Владимирович, аспирант 4 курса центра энергетических технологий, Сколковский институт науки и техники, Москва, Россия.

Обсуждаются результаты измерения характеристик пентатитаната лития, легированного цирконием, алюминием, лантаном и марганцем, синтезированного модифицированным глицин-нитратным методом. Показано, что введение в состав пентатитаната лития марганца в количестве $x = 0,025$ способствует увеличению емкости материала, по сравнению с нелегированным образцом. Установлено, что при скорости циклирования $0,5\text{C}$ материал обладает хорошими емкостными характеристиками ($\sim 150\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$), однако, при более высоких скоростях емкость снижается.

Ключевые слова: пентатитанат лития, легирующая добавка, емкостные характеристики, рентгенофазовый анализ

INFLUENCE OF DOPING ADDITIVES ON THE POWDERS CHARACTERISTICS OF LITHIUM PENTATHANATE SYNTHESIZED BY A MODIFIED GLYCIN-NITRATE METHOD

Stuf Elvira Andreevna, Ye Ko Ko Htun, Zhukov Alexander Vasilievich, Vavilov Sergey Vladimirovich*, Chizhevskaya Svetlana Vladimirovna

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

* Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

The results of measuring the characteristics of lithium pentatitanate doped with zirconium, aluminum, lanthanum and manganese synthesized by the modified glycine-nitrate method are discussed. It is shown that the introduction of manganese in the amount of $x = 0.025$ into the composition of lithium pentatitanate helps to increase the capacity of the material, compared with an unalloyed sample. It was found that at a cycling rate of 0.5°C , the material has good capacitive characteristics ($\sim 150\text{ mA}\cdot\text{h/g}$), however, at higher speeds, the capacity decreases.

Keywords: lithium pentatitanate, dopant, capacitive characteristics, x-ray phase analysis

Литий-ионные аккумуляторы на основе пентатитаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) широко используются в портативных электронных устройствах (мобильных телефонах, ноутбуках и т.п.) и в электромобилях. Однако характеристики существующих литий-ионных батарей не удовлетворяют растущие потребности современного мира. Поэтому необходимо совершенствовать технологию изготовления катодных и анодных материалов для повышения скорости передачи, плотности энергии, стабильности работы, длительности жизненного цикла литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

Теоретическая емкость анода из пентатитаната лития составляет $175\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ [1]. Улучшить электрохимические характеристики (емкость и циклируемость ЛИА) позволяет легирование ионами металлов и неметаллов, модификация

поверхности углеродом, создание композитных материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [2]. Легирование $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ионами металлов способствует улучшению электрохимических характеристик ЛИА за счет увеличения электрической проводимости решетки. В ряде публикаций описывается легирование пентатитаната лития на стадии синтеза Ca^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} , Mn^{4+} , Nb^{5+} , V^{5+} и другими ионами или их комбинациями. Синтез осуществляют, как правило, твердофазным или золь-гель методом. Альтернативой этим методам является метод сжигания растворов, заключающийся в упаривании растворов нитратов, содержащих органический прекурсор (глицин, мочевины, целлюлоза и др.), и последующей термообработке полученного геля при $\sim 500^\circ\text{C}$. В результате протекания бурной экзотермической окислительно-восстановительной реакции происходит разогрев

системы до 700-1600°C, в результате чего образуется наноструктурированный порошок с высокой удельной поверхностью [3-4].

Цель настоящей работы – установить возможность применения глицин-нитратного метода для синтеза наноструктурированных порошков пентатитаната лития с добавками Zr^{4+} , Al^{3+} , La^{3+} , Mn^{2+} с высокими электрохимическими свойствами.

В качестве прекурсоров пентатитаната лития использовали тетрабутилат титана «тех» (ТУ 6-09-2738-75), карбонат лития «хч», оксинитрат циркония «чда», нитрат лантана хч», нитрат марганца «чда», в качестве органических реагентов – глицин (Gly) «ч» (ГОСТ 5860-75) и лимонную кислоту ($C_6H_8O_7$) «имп» (CAS 77-92-9).

Смешанный водно-органический раствор готовили следующим образом. Необходимое количество тетрабутилата титана подвергали гидролизу, полученный продукт промывали дистиллированной водой и этанолом, после чего растворяли в концентрированной азотной кислоте «осч». В полученный раствор вводили карбонат лития и добавляли лимонную кислоту ($C_6H_8O_7/Ti = 1$) и глицин ($Gly/NO_3 = 0.7$). При легировании добавляли необходимое количество соответствующей соли.

Полученный раствор упаривали при 80°C, полученный гель помещали в нагретую до 500°C муфельную печь. После завершения реакции проводили термообработку порошка при 700°C в течение 2 ч.

Образцы пентатитаната лития изучали методами рентгенофазового анализа (D2 Phaser, Bruker) и электронной микроскопии (Vega 3, Tescan).

Сборку электрохимической ячейки осуществляли по следующей методике: гомогенизированную смесь, содержащую 80% LTO, 5% PVDF (поливинилденфторид), 15% сажи и истирали в агатовой ступке с добавлением н-метил-2-пирролидона, после чего полученную суспензию с помощью аппликатора наносили равномерным слоем (300 нм) на алюминиевую фольгу и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 80°C. Из полученной фольги с активным материалом (LTO + сажа) вырезали электроды ($d = 19$ мм). Сборку электрохимической ячейки осуществляли в аргоновом боксе: на стальную крышку помещали алюминиевую фольгу с активным материалом сверху (электрод), вводили электролит $LiPF_6$, накрывали сепаратором (фильтр из микрофибры). В центр ячейки помещали стальной уплотнитель с прижатым к нему металлическим литием (катод), пружину, после чего закрывали верхней крышкой при помощи ручного пресса ($P = 100$ МПа).

Для измерения удельной емкости и циклируемости при различных скоростях разряда изготовленные электрохимические ячейки помещали в потенциостат-гальваностат (Neware CT-4008-5V10mA-164).

В табл. 1 представлен состав синтезированных образцов пентатитаната лития с разными легирующими добавками.

Таблица 1. Влияние количества добавок Zr^{4+} , Mn^{2+} , Al^{3+} и La^{3+} на состав материала

x	Добавка		
	M = Zr, Mn	Al	La
0	$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_4Ti_5O_{12}$
0,025	$Li_4Ti_{4,975}Mn_{0,025}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,975}Al_{0,025}O_{11,9875}$	$Li_{3,975}La_{0,025}Ti_5O_{12,025}$
0,05	$Li_4Ti_{4,95}Mn_{0,05}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,95}Al_{0,05}O_{11,975}$	$Li_{3,95}La_{0,05}Ti_5O_{12,05}$
0,10	$Li_4Ti_{4,90}Mn_{0,10}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,90}Al_{0,10}O_{11,95}$	$Li_{3,90}La_{0,10}Ti_5O_{12,10}$
0,15	$Li_4Ti_{4,85}Mn_{0,15}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,85}Al_{0,15}O_{11,925}$	$Li_{3,85}La_{0,15}Ti_5O_{12,15}$
0,20	$Li_4Ti_{4,80}Mn_{0,20}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,80}Al_{0,20}O_{11,9}$	$Li_{3,80}La_{0,20}Ti_5O_{12,20}$
0,30	$Li_4Ti_{4,70}Mn_{0,30}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,70}Al_{0,30}O_{11,85}$	$Li_{3,70}La_{0,30}Ti_5O_{12,30}$

На дифрактограммах образцов пентатитаната лития с добавками Zr^{4+} уже при $x = 0,025$ в образце появляется фаза кубического диоксида циркония (JCPDS 27-0997), что может быть связано с процессами гидролиза и полимеризации циркония на стадии приготовления смешанного. В случае использования в качестве добавок Al^{3+} и Mn^{2+} , независимо от количества введенных добавок, посторонних фаз в материале не наблюдалось. Меньший атомный радиус алюминия и марганца, чем у титана, позволяет им с легкостью встраиваться в $Li_4Ti_5O_{12}$. Данные РФА образцов, легированных La^{3+} , свидетельствуют о наличии фаз титанатов лантана состава $Li_{0,35}La_{0,55}TiO_3$ (COD 1000437), что, по-видимому, связано с достаточно большим ионным радиусом La^{3+} , который почти не удалось встроить в кристаллическую решетку LTO.

С увеличением количества введенной добавки x с 0 до 0,3 средний размер кристаллитов фазы LTO с легирующими добавками (кроме марганца) снижается с ~100 нм до 65 нм (LTO-Zr), 70 нм (LTO-La) и 80 нм (LTO-Al). Наличие фаз ZrO_2 и $Li_{0,33}La_{0,55}TiO_3$ в образцах с добавками Zr^{4+} и La^{3+} препятствует росту кристаллитов LTO.

С увеличением количества введенной добавки x с 0 до 0,3 в образцах, легированных Zr^{4+} и La^{3+} , параметр решетки LTO ($a = 8,365$ Å) увеличивается вследствие больших атомных радиусов незначительно (<0,05%), поскольку практически легирования ими пентатитаната лития не происходит (они образуют самостоятельные фазы). При использовании добавок Al^{3+} и Mn^{2+} , параметры решетки, как и ожидалось, вследствие меньшего атомного радиуса этих элементов уменьшаются на ~

0,11%, что, наряду с отсутствием посторонних фаз, свидетельствует о вхождении их в решетку ЛТО.

На рис. 1. представлена зависимость удельной емкости синтезированных образцов с добавками ($x = 0,025$) и без добавок легирующих элементов.

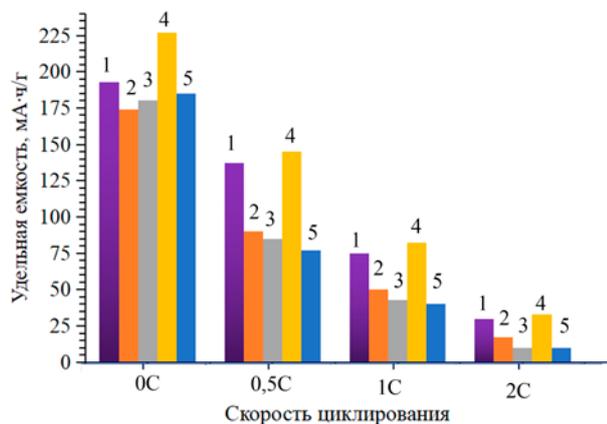


Рис. 1. Зависимость удельной емкости образцов ЛТО (1) и ЛТО, легированных ($x = 0,025$) цирконием (2), алюминием (3), марганцем (4), лантаном (4) от скорости циклирования

Можно видеть, что начальная емкость образца ЛТО и ЛТО-Мп превышает 175 мА·ч/г, остальные образцы близки к этому значению. При скорости 0,5С емкость образцов ЛТО и ЛТО-Мп снижается до ~150 мА·ч/г, а образцов, легированных алюминием, лантаном и цирконием емкость составляет менее 100 мА·ч/г. Дальнейшее увеличение скорости циклирования еще значительно снижает удельную емкость материала. Наилучшие показатели при демонстрирует образец, легированный марганцем. Он устойчив при циклировании (рис. 2), и при уменьшении скорости циклирования восстанавливает емкость.

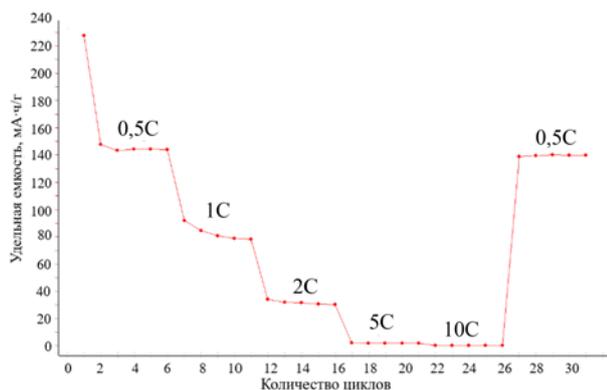


Рис. 2. Циклические характеристики образца состава $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.975}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_{12}$ при разных скоростях

Увеличение количества добавки до $x = 0,05$ приводит к снижению начальной емкости легированных материалов до ~140-150 мА·ч/г и мало влияет на их емкость при разных скоростях циклирования.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модифицированный глицин-нитратный метод позволяет проводить легирование материала марганцем и алюминием. Введение в состав пентатитаната лития добавки марганца в количестве $x = 0,025-0,05$ способствует увеличению емкости материала, по сравнению с нелегированным образцом. При скорости циклирования 0,5С материал проявляет хорошие емкостные характеристики (~150 мА·ч/г), однако, при более высоких скоростях емкость снижается.

Список литературы

1. Shu J. Electrochemical behavior and stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in a broad voltage window // J. of Solid State Electrochemistry. 2009. V. 13. P. 1535-1539.
2. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2015. V. 98. P. 1-71.
3. Prakash A.S., Maniandan P., Ramesha K. et al. Solution-combustion synthesized nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate performance Li-ion battery anode // Chemistry of Materials. 2010. V. 22. P. 2857-2863.
4. Yuan T., Cai R., Wang K., Ran R., Liu S., Shao Z. Combustion synthesis of high-performance $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for secondary Li-ion battery // Ceramics International. 2009. V. 35. P. 1757-1768.

УДК 621.039:543.46

Мосеева В.С., Николаева Е.А., Букин А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД

Мосеева Валерия Сергеевна, аспирант 3 года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; email: blacklee@mail.ru;

Николаева Елизавета Алексеевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии

Букин Алексей Николаевич, к.т.н., старший научный сотрудник кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

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

Проведено исследование эффективности процесса фазового изотопного обмена между жидкой водой и ее парами в разделительной колонне с послойной загрузкой гидрофобного катализатора РХТУ-3СМ и гидрофильной насадки снп 3х3х0,2 мм. Полученная температурная зависимость будет использована для разработки математической модели химического изотопного обмена между жидкой водой и молекулярным водородом по двухтемпературной схеме.

Ключевые слова: фазовый изотопный обмен, насадочно-каталитический слой

RESEARCH OF THE ISOTOPIC EXCHANGE MECHANISM IN THE WATER-HYDROGEN SYSTEM

Moseeva Valeriia Sergeevna, Nikolaeva Elizaveta Alekseevna, Bukin Aleksei Nikolaevich

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

The study of the phase isotope exchange process effectiveness between liquid water and its vapors in a separation column with layered loading of a hydrophobic catalyst RCTU-3SM and a hydrophilic packing spn 3x3x0.2. The obtained temperature dependence will be used to develop a mathematical model of the chemical isotope exchange process between liquid water and molecular hydrogen on dual temperature technology.

Keywords: phase isotopic exchange, packed-catalytic bed.

Одним из наиболее перспективных методов разделения изотопных смесей водорода является химический изотопный обмен (ХИО) в системе вода-водород. Однако реализация данного процесса по однотемпературной схеме с электролизером в качестве нижнего узла обращения потоков (НУОП) является энергозатратной, что ограничивает ее применение при решении крупномасштабных задач разделения изотопов водорода. Существенно менее энергоемкой является двухтемпературная схема разделения изотопов. Так по двухтемпературной технологии, но с использованием системы вода – сероводород, в мире произведено более 90 % тяжелой воды. Суть метода заключается в использовании «горячей» колонны в качестве НУОП, а эффективность разделения определяется разностью температур в «горячей» и «холодной» колоннах. Благодаря резкой температурной зависимости коэффициента разделения в системе вода-водород, в сравнении с системой вода-сероводород ($T_{\text{хол}}=303$ до $T_{\text{гор}}=403$ К), процесс можно проводить при атмосферном давлении ($T_{\text{хол}}=293$ до $T_{\text{гор}}=363$ К) и заметно большей степени извлечения изотопа.

Процесс ХИО реализуют в разделительных колоннах, заполненных смесью гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Гидрофильная насадка необходима для осуществления процесса фазового изотопного

обмена (ФИО) между жидкой водой и ее парами, а гидрофобный катализатор – для каталитического изотопного обмена (КИО) между парами воды и водородом. Одновременное сочетание процессов ФИО и КИО определяет суммарную скорость ХИО. Наличие гидрофобного катализатора создает существенное возмущение потокам газа и жидкости особенно. В области малых температур и плотностей орошения усложняется задача равномерного орошения разделительной колонны, а лимитирующей стадией ХИО становится ФИО. Целью настоящего исследования стало определение массообменных характеристик процесса ФИО в разделительной колонне заполненной смесью гидрофобного катализатора РХТУ-3СМ и гидрофильной насадки снп 3х3х0,2 мм.

Методическая часть

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1. Поток азота (120 л/ч) из баллона 3 подается в термостатируемый насытитель 2, через который циркулирует тритийсодержащая вода. Циркуляция предусмотрена для поддержания постоянства концентрации изотопа в насытителе. Далее парогазовая смесь поступает в термостатируемую разделительную колонну ($D = 25$ мм, $h = 400$ мм), послойно заполненную смесью гидрофобного катализатора РХТУ-3СМ и

гидрофильной насадки спн 3x3x0,2 мм в соотношении 1 к 4. Противотоком газовой смеси поступает вода (L=92-104 мл/ч) природного изотопного состава. Исследования проведены в температурном диапазоне от 10 до 80°C. Определение изотопного состава осуществляется сцинтилляционным методом на приборе TriCarb 2810.

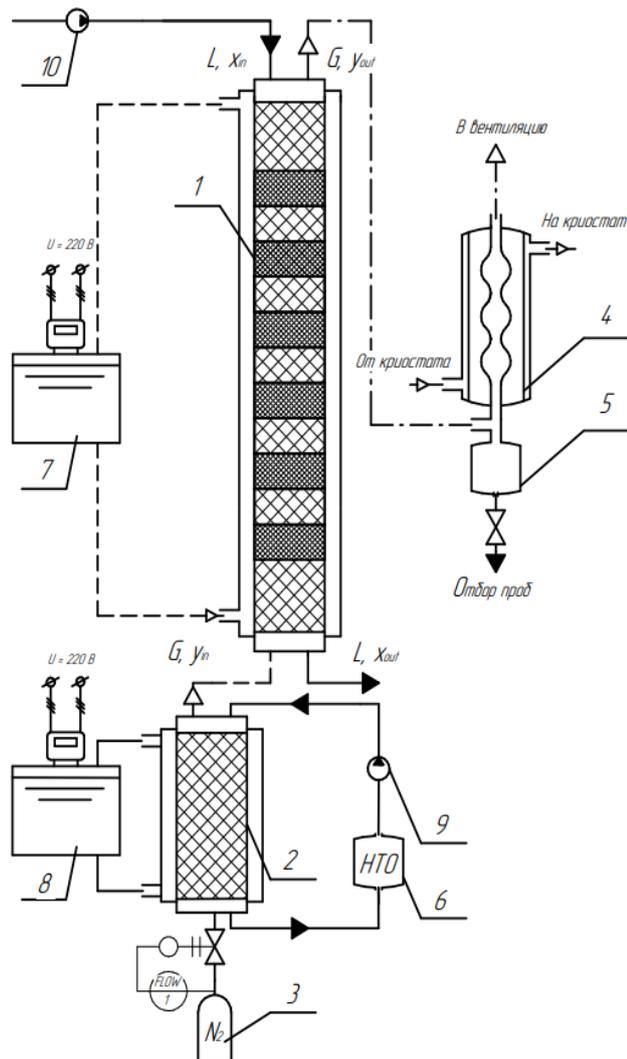


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

1 - колонна изотопного обмена; 2 - насытитель; 3 - баллон с азотом; 4 - холодильник; 5, 6 - емкости; 7, 8 - циркуляционные термостаты; 9, 10 - жидкостные насосы

Методика обработки экспериментальных данных и расчета массообменных характеристик подробно изложена в работах [1, 2]. Соотношение между потоками λ рассчитывали по уравнениям:

$$\lambda_{\text{пот}} = \frac{G}{L}, \quad (1)$$

$$\lambda_{\text{конц}} = \frac{x_{\text{out}}}{y_{\text{in}} \alpha - y_{\text{out}}}, \quad (2)$$

где G и L потоки пара и жидкости соответственно, моль/час; α – коэффициент разделения в системе протий-третий; x_{out} – концентрация изотопа в жидкости на выходе из колонны, y_{in} и y_{out} – концентрация изотопа в паре на входе и выходе из колонны соответственно.

Число теоретических ступеней разделения n рассчитывается по уравнению:

$$n = \frac{\ln \frac{\Delta z_{\text{ж}}}{\Delta z_{\text{п}}}}{\ln \frac{\alpha}{\lambda}}. \quad (3)$$

Далее рассчитываются массообменные характеристики ВЭТС и ВЕП:

$$\text{ВЭТС} = \frac{h}{n}, \quad (4)$$

$$\text{ВЕП} = \text{ВЭТС} \frac{\alpha - \lambda}{\lambda} / \ln \frac{\alpha}{\lambda}, \quad (5)$$

где h – высота разделительного слоя, м.

Из полученных данных рассчитывается объемный коэффициент массопередачи K_G :

$$K_G = \frac{G}{S \cdot \text{ВЕП}}, \quad (6)$$

где S – площадь сечения колонны, м.

Максимальное расхождение материального баланса во всех экспериментах не превысило 10%.

Экспериментальная часть

Температурная зависимость массообменных характеристик процесса ФИО представлена в таблице 1.

Таблица 1. Температурная зависимость массообменных характеристик процесса ФИО

t, °C	10	20	40	60	80
α	1,115	1,103	1,075	1,056	1,043
λ	0,012	0,022	0,070	0,200	0,576
ВЭТС, см	24,3	15,6	14,7	7,6	2,2
ВЕП, см	5,3	3,9	5,0	3,7	1,7
K_G , моль/(м ³ ч)	25,3	66,4	171,5	728,2	5781

Из представленных в таблице данных видно, что значения ВЕП с ростом температуры снижаются в 3 раза, а значения ВЭС уменьшаются приблизительно в 11 раз. Такой характер зависимости объясняется существенным увеличением парциального давления паров воды с ростом температуры, а также эффективностью смачивания разделительного слоя.

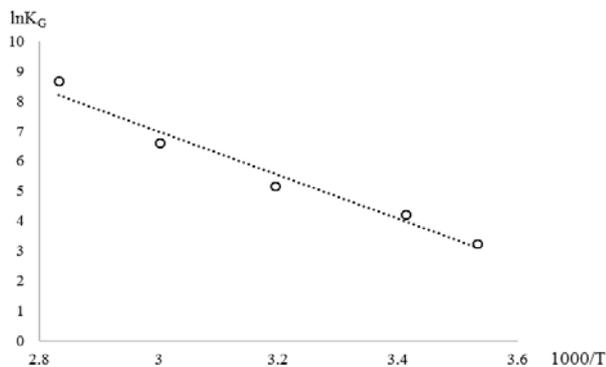


Рис. 2. Температурная зависимость объемного коэффициента массопередачи

Значение наблюдаемой энергии активации было рассчитано по тангенсу угла наклона температурной зависимости объемного коэффициента массопередачи K_G от температуры, построенной в Аррениусовских координатах (рис. 2), и составило 59,3 кДж/моль. Полученная температурная зависимость будет использоваться для разработки математической модели процесса химического изотопного обмена между жидкой водой и молекулярным водородом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-38-90014 Аспиранты

Список литературы

1. Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. и др. Сравнение Pt и Pt-Re катализаторов химического изотопного обмена водорода с водой // Перспективные материалы. 2012. №10. С. 247-252.
2. Букин А.Н., Розенкевич М.Б. Гидродинамика и массообмен в процессе изотопного обмена водорода с водой в присутствии гидрофобного катализатора Pt-Re Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. №7 (123). С. 45-50.

УДК 66.061.35 + 621.039.3*10

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

ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА БОРА В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ
БОРНАЯ КИСЛОТА В ВОДЕ – ВТОРИЧНЫЙ АМИН

Иванов Павел Игоревич, аспирант 4 года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
Пьянин Дмитрий Вадимович, студент 6 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

В двухфазных системах жидкость-жидкость (водный раствор борной кислоты – вторичный амин из ряда диэтиламин ДЭА, дипропиламин ДПА и дибутиламин ДБА нормального строения) при исходной концентрации кислоты (0,2 ÷ 0,75) М исследовано распределение H_3BO_3 и измерен однократный изотопный эффект бора. Показано, что для исследованного ряда аминов при концентрации H_3BO_3 0,5 М коэффициент обогащения изотопов бора возрастает от $0,0112 \pm 0,0013$ (ДЭА) до $0,0220 \pm 0,0013$ и $0,0231 \pm 0,0013$ (ДПА и ДБА соответственно), а наибольшее значение изотопного эффекта $0,0312 \pm 0,0016$ имеет место для ДПА при 0,3 М концентрации борной кислоты.

Ключевые слова: экстракция борной кислоты, вторичный амин, изотопы бора, коэффициент обогащения.

PECULIARITIES OF THE ISOTOPE EFFECT OF BORON IN TWO-PHASE SYSTEM THE
WATER BORIC ACID - SECONDARY AMINE

Ivanov Pavel Igorevich, Pyanin Dmitry Vadimovich, Khoroshilov Alexey Vladimirovich

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

In two-phase liquid-liquid systems (an aqueous solution of boric acid – a secondary amine from the series diethylamine DEA, dipropylamine DPA and dibutylamine DBA of normal structure) at an initial acid concentration (0.2 ÷ 0.75) M, the distribution of H_3BO_3 was studied and the single stage isotopic effect of boron was measured. It was shown that for the studied series of amines at 0.5 M concentration of H_3BO_3 , the enrichment factor of boron isotopes increases from 0.0112 ± 0.0013 (DEA) to 0.0220 ± 0.0013 and 0.0231 ± 0.0013 (DPA and DBA respectively), and the highest value of the isotope effect 0.0312 ± 0.0016 occurs for DPA at 0.3 M concentration of boric acid.

Key words: boric acid extraction, secondary amine, boron isotopes, enrichment factor.

Разработка эффективных процессов разделения изотопов бора с использованием борной кислоты, а не галогенидов бора, как это имеет место в настоящее время при химобменной ректификации [1], химическом обмене в системах с различными комплексообразователями [2-4] или при ректификации BF_3 [5] и BCl_3 [6], представляет собой актуальное направление исследований. Полученные ранее результаты [7-10] продемонстрировали с точки зрения организации процесса разделения приемлемые значения однократного изотопного эффекта. Настоящее исследование расширяет круг изучаемых двухфазных систем жидкость-жидкость для последующего выбора из их общего числа наиболее приемлемой рабочей системы для организации процесса разделения изотопов бора с использованием H_3BO_3 .

Работа в целом посвящена одновременному исследованию трех основных параметров систем водный раствор борной кислоты – вторичный амин, а именно, водородного показателя (рН) водной фазы, коэффициента распределения бора и, в особенности, однократного коэффициента разделения (обогащения) изотопов бора.

Для образования двухфазной системы использовали водные растворы борной кислоты (БК) с исходной концентрацией от 0,2 М до 0,75 М,

приготовленные весовым методом из сухой H_3BO_3 квалификации ХЧ (ГОСТ 9656-75) и бидистиллированной воды. В качестве исходной органической фазы использован ряд вторичных аминов, а именно: диэтил-; ди-н-пропил-; ди-н-бутиламин (ДЭА; ДПА; ДБА соответственно). Водную (В) и органическую (О) фазы смешивали в объемном соотношении В:О = 1:1 (по 25 мл) в делительной воронке капельной формы с бесшумным тефлоновым краном при интенсивном перемешивании и выдерживали при комнатной температуре (293 ± 2) К примерно 15 – 20 ч. Измерения значения рН выполняли с использованием лабораторного рН-метра «Анион 4100» с электродом «ЭСК-10601/7» (схема измерений и пример изменения рН во времени показаны на рисунке 1), а результаты определения рН при уравнивании раствора H_3BO_3 с аминами приведены в таблице 1, отражая большее увеличение щелочности водной фазы в случае ДПА по сравнению с ДБА.

Определение концентрации элементарного бора в уравновешенных водной и органической фазах, а также изотопного отношения в водной фазе выполняли с использованием квадрупольного масс-спектрометра аргоновой индуктивно связанной плазмы «XSeries II» («Thermo Scientific», США).

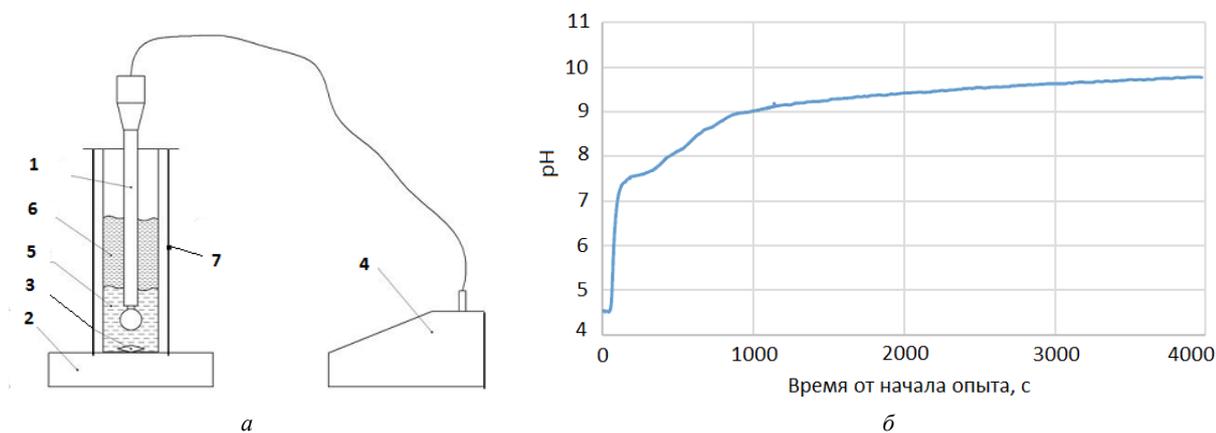


Рис. 1. К измерению pH водной фазы: а – схема измерения: 1 – электрод; 2 – магнитная мешалка; 3 – якорь мешалки; 4 – pH-метр; 5 – водная фаза; 6 – органическая фаза; 7 – пробирка с термостатируемой рубашкой; б – пример изменения pH во времени при уравнивании 0,5 М H_3BO_3 с ДПА при температуре $(293,0 \pm 0,5)$ К

Таблица 1. Изменение значения pH при уравнивании водного раствора борной кислоты с вторичным амином

Ди-н-пропиламин (ДПА)				Ди-н-бутиламин (ДБА)			
$C^0_{\text{водн}}, \text{M}$	$\text{pH}_{\text{исх}}$	$\text{pH}_{\text{равн}}$	ΔpH	$C^0_{\text{водн}}, \text{M}$	$\text{pH}_{\text{исх}}$	$\text{pH}_{\text{равн}}$	ΔpH
$0,200_0 \pm 0,003_0$	5,10	11,31	6,21	$0,200_0 \pm 0,003_0$	5,28	10,15	4,87
$0,400_0 \pm 0,003_0$	4,31	11,04	6,73	$0,350_0 \pm 0,003_0$	4,65	10,02	5,37
$0,505_0 \pm 0,007_0$	4,39	10,94	6,55	$0,500_0 \pm 0,003_0$	4,44	9,95	5,51
$0,595_0 \pm 0,007_0$	4,23	10,87	6,64	$0,600_0 \pm 0,003_0$	4,07	9,86	5,79
$0,750_0 \pm 0,003_0$	4,04	10,81	6,77	$0,750_0 \pm 0,003_0$	4,00	9,79	5,79

Измеренные значения коэффициента экстракции борной кислоты K_3 приведены на рисунке 2, откуда следует, что в ряду исследованных аминов от ДЭА и ДПА наблюдается увеличение K_3 . Необходимо отметить, что из-за неограниченной растворимости ДЭА в воде органическая фаза была образована его растворением в о-ксилоле.

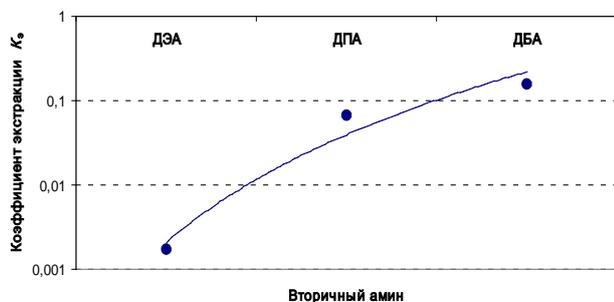


Рис. 2. Изменение коэффициента экстракции борной кислоты в зависимости от длины радикала вторичного амина

При измерении изотопного отношения для устранения возможного матричного эффекта из-за присутствия амина в водной фазе последнюю разбавляли 2 % раствором HNO_3 , приготовленным разведением 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 .

С точки зрения изотопного эффекта бора во всех исследованных системах наблюдалось концентрирование изотопа ^{10}B в водной фазе. Результаты измерения коэффициента обогащения ϵ изотопов бора в ряду ДЭА, ДПА и ДБА при постоянной исходной концентрации борной кислоты $C^0_{\text{водн}} \approx 0,5 \text{ M}$ приведены в таблице 2, которая демонстрирует явное увеличение изотопного эффекта практически в два раза при замене ДЭА на ДПА или ДБА.

При варьировании исходной концентрации борной кислоты также наблюдается изменение коэффициента обогащения изотопов бора, что видно из данных рисунка 3. При этом, как следует из рисунка, в области концентрации H_3BO_3 (0,5 – 0,6) М значения ϵ для ДПА и ДБА весьма близки (как и в таблице 2), но при изменении концентрации борной кислоты в ту или иную сторону от указанной области коэффициент обогащения в двухфазной системе с ДПА несколько возрастает по сравнению с системой, где органическая фаза представляет собой ДБА.

Таблица 2. Коэффициент обогащения изотопов бора в системах водный раствор H_3BO_3 – вторичный амин при постоянной концентрации борной кислоты

Вторичный амин	Концентрация БК $C_{\text{водн}}^0$, М	Коэффициент обогащения ε
ДЭА	$0,500_0 \pm 0,003_0$	$0,011_2 \pm 0,001_3$
ДПА	$0,505_0 \pm 0,007_0$	$0,022_0 \pm 0,001_3$
ДБА	$0,500_0 \pm 0,003_0$	$0,023_1 \pm 0,001_3$

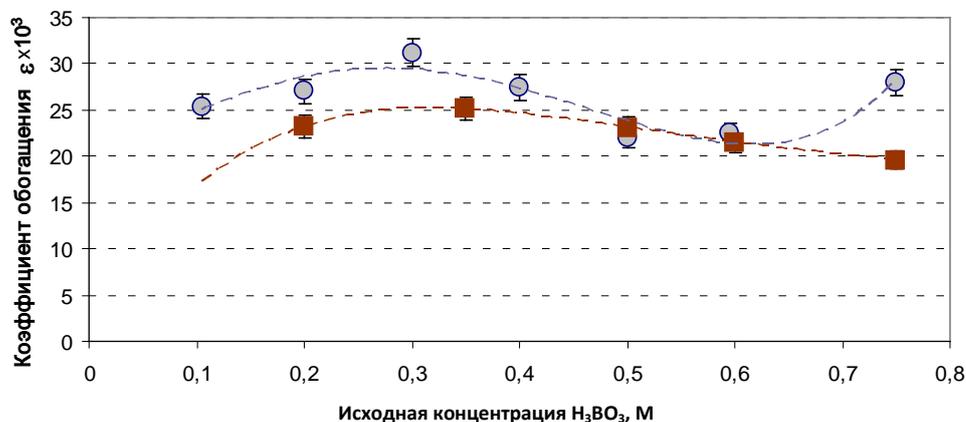


Рис. 3. Влияние концентрации борной кислоты в водной фазе на коэффициент обогащения изотопов бора, когда органическая фаза – вторичный амин: ● - ДПА; ■ - ДБА

При этом для системы с ДПА в качестве экстрагента при исходной концентрации борной кислоты в водной фазе 0,3 М получено наибольшее значение коэффициента обогащения изотопов бора $\alpha = (0,031_2 \pm 0,001_6)$.

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

Литература

1. Каминский В.А., Карамян А.Т., Гиоргадзе И.А. и др. Концентрирование изотопа B^{10} методом химобменной дистилляции $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ при атмосферном давлении // В кн.: Производство изотопов. Сб. Статей. М.: Атомиздат. 1973. С. 466-468.
2. Katalnikov S.G. Ivanov V.A. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using $\text{BF}_3 - \text{Anisole} \cdot \text{BF}_3$ System // Separation Science and Technology. 2001. Vol. 36. № 8&9. P. 1737-1768.
3. Khoroshilov A.V., Lizunov A.V., Stepanov A.V., Cherednichenko S.A. Thermal dissociation of the complex $\text{BF}_3 \cdot \text{D}$ and boron isotope separation in the system $\text{BF}_3 - \text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. № 4. P. 400-402.
4. Хорошилов А.В., Степанов А.В., Лизунов А.В., Зернова Е.В. Первое разделение изотопов бора методом химического обмена при пониженной температуре в системе трифторид бора – его комплексное соединение с нитрометаном // Перспективные материалы. - Спец. вып. (8). 2010. С. 258-262.
5. Амирханова И.Б., Асатиани П.Я., Борисов А.В., Гвердцители И.Г. и др. Влияние давления на разделение изотопов бора // Атомная энергия. 1967. т. 23. №4. С. 336-339
6. Андриец С.П., Гушин А.А., Калашников А.Л., Козырев А.С. и др. Создание и испытание пилотной установки для разделения изотопов бора ректификацией BCl_3 // Перспективные материалы. - Спец. вып. (8). 2010. С. 193-198.
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. Vol. 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.
10. 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.

УДК 66.061.35 + 621.039.3*10

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

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АМИНА НА ЭКСТРАКЦИЮ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР БОРНОЙ КИСЛОТЫ – ТРИОКТИЛАМИН В О-КСИЛОЛЕ

Иванов Павел Игоревич, аспирант 4 года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
Пузанова Надежда Даниловна, студент 6 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;
Пьянин Дмитрий Вадимович, студент 6 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

В двухфазной системе водный раствор борной кислоты – триоктиламин (ТОА) в о-ксилоле изучено влияние концентрации ТОА в органической фазе на коэффициент экстракции H_3BO_3 . Показано, что при комнатной температуре в условиях постоянства исходной концентрации борной кислоты 0,5 М и добавочного компонента – винной кислоты, изменение содержания ТОА в о-ксилоле от 0,1 М до 1,0 М приводит к увеличению коэффициента экстракции борной кислоты от 0,1 до 5,0, то есть, в 50 раз.

Ключевые слова: экстракция борной кислоты, триоктиламин, о-ксилол, коэффициент экстракции.

THE EFFECT OF AMINE CONCENTRATION ON THE EXTRACTION OF BORIC ACID IN THE SYSTEM WATER BORIC ACID SOLUTION – TRIOCTYLAMINE IN O-XYLENE

Ivanov Pavel Igorevich, Puzanova Nadezhda Danilovna, Pyanin Dmitry Vadimovich, Khoroshilov Alexey Vladimirovich.

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

In a two-phase system, an aqueous solution of boric acid – trioctylamine (TOA) in o-xylene, the effect of the concentration of TOA in the organic phase on the H_3BO_3 extraction coefficient was studied. It is shown that at room temperature, under conditions of constant initial concentration of boric acid 0.5 M and an additional component – tartaric acid, a change in the concentration of TOA in o-xylene from 0.1 M to 1.0 M leads to an increase in the extraction coefficient of boric acid from 0.1 to 5.0, that is, 50 times.

Key words: boric acid extraction, trioctylamine, o-xylene, extraction coefficient.

Производственные процессы разделения изотопов бора основаны на методах ректификации трифторида бора [1], треххлористого бора [2], химобменной ректификации комплексного соединения BF_3 с диметиловым эфиром [3] и химического изотопного обмена с использованием различных органических соединений для образования газо-жидкостных систем вида $BF_{3(g)} - BF_3 \cdot D_{(ж)}$, где D – органический комплексообразователь [4-6]. Как не сложно заметить, все указанные технологии используют весьма токсичные галогениды бора, что требует выполнения специальных защитных мер, усложняющих и удорожающих производство изотопной продукции. В качестве альтернативных способов разделения изотопов бора могут рассматриваться процессы с использованием борной кислоты как рабочего вещества, реализуемые в двухфазных жидкость-жидкостных системах водный раствор $H_3BO_3 - H_3BO_3$ в органической фазе, исследование которых активно началось несколько лет назад [7-10] в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Полученные результаты демонстрируют вполне приемлемые значения однократного изотопного эффекта, соизмеримые со значениями α в производственных процессах [7-10]. Иной важнейший показатель эффективности такого рода систем – коэффициент распределения бора между фазами или коэффициент экстракции K_3 , зависящий от многих факторов и влияющий на коэффициент разделения (обогащения) изотопов бора. Поэтому цель настоящей

работы заключалась в изучении влияния концентрации триоктиламина (ТОА) в растворителе – о-ксилоле на значение коэффициента экстракции бора (борной кислоты). Для образования двухфазной системы использовали водные растворы борной кислоты (БК) с исходной концентрацией (0,3 - 0,7) М, которые готовили весовым методом из сухой H_3BO_3 квалификации ХЧ (ГОСТ 9656-75), растворяя ее в бидистиллированной воде. Аналогичным образом готовили раствор добавочного компонента – винной кислоты 0,5 М концентрации и добавляли винную кислоту к раствору БК. Исходная органическая фаза представляла собой, как указано ранее, раствор триоктиламина в о-ксилоле с концентрацией, изменяемой в интервале от 0,1 М до 1,0 М. Водную (В) и органическую (О) фазы смешивали в объемном соотношении В:О = 1:1 (по 25 мл) в делительной воронке капельной формы с бесшумным тefлоновым краном при интенсивном перемешивании и выдерживали при комнатной температуре (293 ± 2) К примерно 15 – 20 ч. Контроль уравнивания фаз производили периодическим измерением значения рН водной фазы с использованием лабораторного рН-метра «Анион 4100» с электродом «ЭСК-10601/7». На рисунке 1 показана схема измерений и пример полученных результатов – значения рН до и после уравнивания фаз.

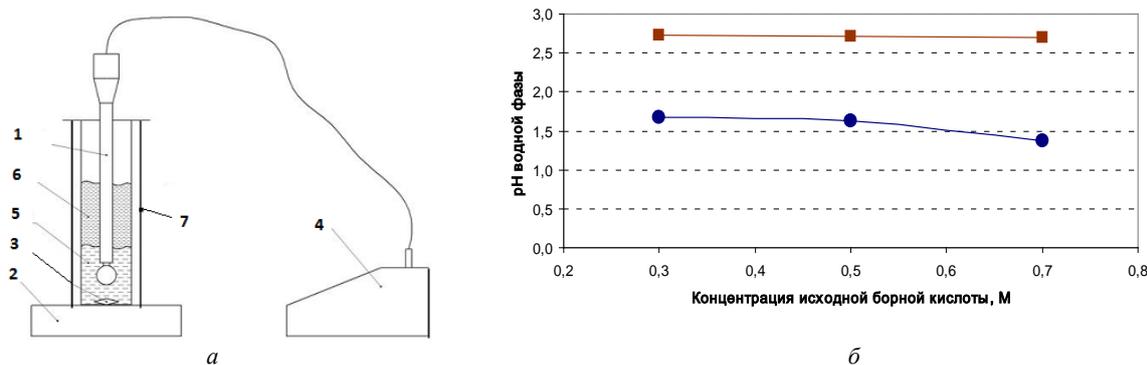


Рис. 1. К измерению pH: а - схема измерения pH водной фазы: 1 – электрод; 2 – магнитная мешалка; 3 – якорь мешалки; 4 – pH-метр; 5 – водная фаза; 6 – органическая фаза; 7 – пробирка с термостатируемой рубашкой; б – результаты измерения pH водной фазы: ● - до уравнивания; ■ - после уравнивания фаз

Как видно из рисунка 1б, в процессе уравнивания фаз наблюдается заметное увеличение pH водной фазы, то есть, уменьшение ее кислотности, что говорит о переходе кислот из водной в органическую фазу. Определение концентрации элементарного бора в уравнивающихся водной и органической фазах

выполняли с использованием квадрупольного масс-спектрометра аргонной индуктивно связанной плазмы «XSeries^{II}» («Thermo Scientific», США). Полученные равновесные значения концентрации бора (борной кислоты) и коэффициента экстракции K_3 при варьировании концентрации ТОА представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты экстракции борной кислоты ТОА в о-ксилоле (исходное значение концентрации БК 0,5 М)

Исходная концентрация ТОА $C_{исх}$, М	Концентрация БК после уравнивания фаз, М		Коэффициент экстракции K_3
	в водной фазе $C_{водн}^*$	в равновесной органической фазе $C_{орг}^*$	
$0,1000 \pm 0,0005$	$0,453 \pm 0,014$	$0,0469 \pm 0,0010$	$0,1035 \pm 0,0040$
$0,300 \pm 0,002$	$0,2020 \pm 0,0029$	$0,2980 \pm 0,0043$	$1,475 \pm 0,030$
$0,500 \pm 0,002$	$0,058 \pm 0,012$	$0,444 \pm 0,012$	$7,6 \pm 1,6$
$0,700 \pm 0,004$	$0,0927 \pm 0,0019$	$0,407 \pm 0,011$	$4,39 \pm 0,15$
$1,000 \pm 0,005$	$0,0834 \pm 0,0018$	$0,4166 \pm 0,0093$	$5,00 \pm 0,15$

Из таблицы следует, что изменение концентрации триоктиламина в органической фазе на порядок величины с 0,1 М до 1,0 М приводит к значительному увеличению коэффициента экстракции бора (борной кислоты) от $K_3 = (0,104 \pm 0,004)$ до $K_3 = (5,00 \pm 0,15)$, то есть, почти в 50 раз.

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

Литература

- Амирханова И.Б., Асатиани П.Я., Борисов А.В., Гвердцители И.Г. и др. Влияние давления на разделение изотопов бора // Атомная энергия. 1967. т. 23. №4. С. 336-339
- Андриец С.П., Гушин А.А., Калашников А.Л., Козырев А.С. и др. Создание и испытание пилотной установки для разделения изотопов бора ректификацией BCl_3 // Перспективные материалы. - Спец. вып. (8). 2010. С. 193-198.
- Каминский В.А., Карамян А.Т., Гиоргадзе И.А. и др. Концентрирование изотопа B^{10} методом химобменной дистилляции $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ при атмосферном давлении // В кн.: Производство изотопов. Сб. Статей. М.: Атомиздат. 1973. С. 466-468.
- Katalnikov S.G. Ivanov V.A. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using $BF_3 - Anisole \cdot BF_3$ System // Separation Science and Technology. 2001. Vol. 36. № 8&9. P. 1737-5 1768.
- Khoroshilov A.V., Lizunov A.V., Stepanov A.V., Cherednichenko S.A. Thermal dissociation of the complex $BF_3 \cdot D$ and boron isotope separation in the system $BF_3 - BF_3 \cdot CH_3NO_2$ // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. № 4. P. 400-402.
- Хорошилов А.В., Степанов А.В., Лизунов А.В., Зернова Е.В. Первое разделение изотопов бора методом химического обмена при пониженной температуре в системе трифторид бора – его комплексное соединение с нитрометаном // Перспективные материалы. Спец. вып. (8). 2010. С.258-262.
- 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.
- 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. Vol. 2. № 12. P. 13-18.
- 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.
- Иванов П.И., Хорошилов А.В. Исследование фазового равновесия в экстракционных системах для разделения изотопов бора // Бултеровские сообщения. 2018. Т. 56. № 11. С. 106-111.

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

Нестерова Н.И., Панюкова Н.С., Леонова М.В., Пшеницын М.Б., Боева О.А.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ МЕДИ И ЗОЛОТА В РЕАКЦИИ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ

Нестерова Наталия Игоревна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: n_i_nesterova@mail.ru@mail.ru;

Панюкова Наталия Сергеевна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии
Леонова Маргарита Васильевна, студент 4 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии

Пшеницын Михаил Борисович, студент 4 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии

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

Проведено исследование каталитической активности бинарных наночастиц золото-медь в различных соотношениях в реакции орто-пара конверсии водорода. Наблюдается синергизм в каталитических свойствах. Установлено, что бинарные наночастицы обладают бóльшей каталитической активностью по сравнению с монометаллическими системами. Добавка к меди золота стабилизирует как поверхность, так и активность бинарных частиц Au-Cu. На поверхности биметаллической частицы выявлена сегрегация атомов золота.

Ключевые слова: наночастицы, золото, медь, бинарные наночастицы, орто-пара конверсия водорода, адсорбция, катализ

BIMETALLIC NANOSYSTEMS OF COPPER AND GOLD IN THE REACTION OF ORTHO-PARA HYDROGEN CONVERSION

Nesterova Nataliya Igorevna, Panyukova Nataliya Sergeevna, Leonova Margarita Vasil'evna, Pshenitsin Mihail Borisovich, Boeva Olga Anatol'evna

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

The study of the catalytic activity of copper nanoparticles and binary gold-copper nanoparticles in various ratios in the reaction of ortho-para hydrogen conversion was carried out. Synergism in catalytic properties is observed. Binary nanoparticles have been found to have greater catalytic activity compared to monometallic systems. The addition of gold to copper stabilizes both the surface and the activity of binary Au-Cu particles. The segregation of gold atoms was identified on the surface of the bimetallic particle.

Keywords: nanoparticles, gold, copper, binary nanoparticles, ortho-para hydrogen conversion, adsorption, catalysis.

Методика синтеза

Прекурсорами для получения бинарных наночастиц меди и золота являются кристаллогидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и водный раствор AuCl_3 . Растворы реагентов готовились, исходя из следующих соотношений металлов: образец 25 % Au : 75 % Cu; образец 50 % Au : 50 % Cu.

В течение суток осуществлялась пропитка носителя приготовленными растворами. Перед термическим разложением образцы сушили в атмосфере воздуха. Термическое разложение солей на поверхности носителя проводилось при температуре 380-400 °С с одновременным

восстановлением в течение 2-3 часов в токе водорода.

Определение размеров наночастиц

Размеры и форма наночастиц биметаллических наночастиц $\text{Au}_n\text{-Cu}_m$ определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. Оценка размера и формы исследуемых НЧ производилась после восстановления в токе водорода и после экспериментов, когда катализатор был выгружен из реактора. На рис.1а представлена часть поверхности образца Au-Cu (50:50) после выгрузки катализатора из реактора и соответствующее распределение по размерам.

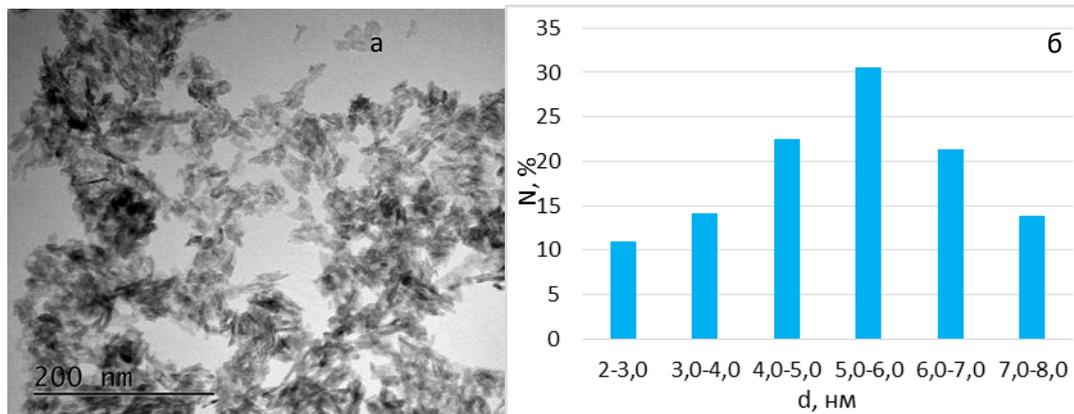


Рис.1. ПЭМ-фотография наночастиц 50:50 Au-Cu/ γ -Al₂O₃ после выгрузки катализатора из реактора (а) и соответствующее ей распределение наночастиц по размерам (б)

Обработка изображений, полученных методом ПЭМ, осуществлялась с помощью программы Nano Measurer 1.2. На ПЭМ-фотографии вручную выделяется некоторое количество частиц (в среднем, 250-300), фиксируется их характерный размер. Далее программа производит статистическую обработку числа частиц и их размеров. Строится распределение частиц по размерам, которое представлено на рис. 1б. Размеры бинарных наночастиц составляют в среднем 4÷7 нм.

Элементный состав поверхности

Анализ элементного состава поверхности образца проводился до восстановления, после восстановления и после экспериментов (выгруженный катализатор). Методом РФЛА определено содержание кислорода, алюминия, меди и хлора на поверхности. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав поверхности образца с НЧ меди и золота

Образец	Содержание элемента на поверхности, мас. %				
	O	Al	Cl	Cu	Au
До восстановления	55,41±2,15	42,86±1,93	0,36±0,04	0,48±0,09	0,89±0,19
После восстановления	53,65	45,23	0,4	0,48	1,95
После экспериментов	52,59±1,75	43,23±0,45	0,35±0,03	0,56±0,35	3,27±1,01

Показано, что на поверхности частиц наблюдается сегрегация атомов золота, этот процесс приводит к стабилизации активной поверхности и каталитической активности бинарных систем в отличие от наночастиц меди, которые имеют склонность к окислению на поверхности. Атомы золота прикрывая медные атомы не дают последним окисляться. Соотношение металлов на поверхности составляет Au:Cu=4:1 на момент загрузки катализатора в установку и Au:Cu=6:1 на момент выгрузки катализатора из установки.

Экспериментальная часть

Исследования проводились в стеклянной высоковакуумной установке. Для определения активной поверхности образца проводилась адсорбция водорода в области низких давлений от $1 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ торр в широком интервале температур от 77 до 300 К. Количество хемосорбированного водорода зависит от температуры адсорбции. Наибольшее количество водорода адсорбируется при 77 К. С ростом температуры количество адсорбируемого водорода значительно уменьшается (рис. 2а), что соответствует экзотермическому процессу.

Реакция орто-пара конверсии противя проводилась в широком интервале температур от 77 К до 500 К при давлении реакционной среды 0,5 торр.

Результаты и их обсуждение

В реакции орто-пара конверсии противя в отличие от реакции дейтеро-водородного обмена наблюдалась достаточно высокая каталитическая активность наночастиц меди, которая оказалась близкой по значению к активности наночастиц золота. Реакция конверсии при низких температурах идет без разрыва связи в молекуле водорода и не требует затрат энергии на атомизацию молекулы, поэтому, возможно, не наблюдается ярко выраженной зависимости каталитической активности от природы металла. При переходе в высокотемпературную область, где протекает реакция пара-орто конверсия каталитическая активность наночастиц меди пропадает, что связано с резким уменьшением количества молекулярно адсорбированного водорода при увеличении температуры. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Экспериментальные данные по орто-пара и пара-орто конверсии водорода

Образец	D, нм	S _{акт} , см ² /г	Орто-пара конверсия (77±130 К)		Пара-орто конверсия (150±500 К)	
			K ⁷⁷ _{уд} , молекул·с ⁻¹ ·см ⁻²	E _а , кДж/моль	K ³⁰⁰ _{уд} , молекул·с ⁻¹ ·см ⁻²	E _а , кДж/моль
Cu	4-11	470	(2,7±0,5)·10 ¹⁴	0	-	-
Cu-Au 75:25	-	600	(1,47±0,44)·10 ¹⁵	0	(3,46±0,23)·10 ¹⁴	
Cu-Au 50:50	3,5±7	660	(1,75±0,31)·10 ¹⁵	0,1	(8,42±0,25)·10 ¹⁴	11,8
Au	7-11	900	(3,2±0,1)·10 ¹⁴	0	3,40·10 ¹³	4,21

Переходя от монометаллических наночастиц к бичастицам Au_n-Cu_m, наблюдается увеличение удельной каталитической активности в реакции орто-пара конверсии водорода в 5,5-6,5 раз. Полученный результат свидетельствует о том, что в бинарной частице происходит взаимодействие металлов, которое приводит к синергетному эффекту увеличения активности. Это объясняется увеличением электронной плотности на поверхности за счёт разницы в электроотрицательностях атомов меди и золота. Золото, как более электроотрицательный металл, смещает электронную плотность от меди. Это приводит к увеличению электронной плотности на поверхностных атомах золота, что способствует увеличению количества адсорбированного водорода в форме H₂^{δ+}, который принимает участие в реакции орто-пара конверсии по физическому механизму.

Соотношение компонентов в бичастице оказывает влияние на каталитическую активность смешанных медно-золотых частиц. Так частицы, полученные при смешении первоначальных растворов солей металлов, рассчитанных как 50%:50%, оказались активнее частиц, которые получены при соотношении 25%:75%. Это наглядно демонстрирует рис. 2.

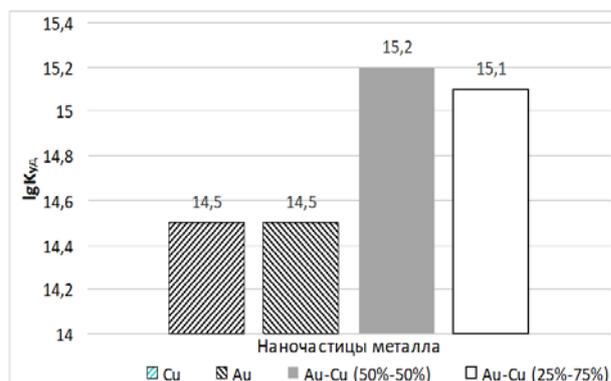


Рис. 2. Сводная диаграмма удельной каталитической активности исследованных систем в реакции орто-пара конверсии водорода при 77 К

Выводы

1. Наночастицы меди проявили каталитическую активность в реакции орто-пара конверсии водорода, однако, частицы нестабильны – активность падает с течением времени.
2. Добавка к меди золота стабилизирует как поверхность, так и активность бинарных частиц Au-Cu.
3. Бичастицы обладают более высокой удельной каталитической активностью по сравнению с монометаллическими и превосходят их в 5-6 раз по своей активности в реакции орто-пара конверсии водорода.

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

Панюкова Н.С., Нестерова Н.И., Леонова М.В., Пшеницын М.Б., Боева О.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ МЕДИ И ЗОЛОТА В РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА

Панюкова Наталия Сергеевна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: nat.panyukova@gmail.com;

Нестерова Наталия Игоревна, студент 5 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: n_i_nesterova@mail.ru@mail.ru;

Леонова Маргарита Васильевна, студент 4 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: margarethutch@yandex.ru;

Пшеницын Михаил Борисович, студент 4 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: youspeek@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

В работе проведено исследование каталитической активности наночастиц меди и бинарных наночастиц золото-медь в различных соотношениях, в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода. Установлено, что бинарные наночастицы обладают большей каталитической активностью в реакции дейтеро-водородного обмена по сравнению с монометаллическими системами. Подтверждено промотирующее действие наночастиц золота в бинарных каталитических наносистемах. Показано, что наночастицы меди не проявили каталитической активности в реакции дейтеро-водородного обмена.

Ключевые слова: наночастицы, золото, медь, бинарные наночастицы, гомомолекулярный изотопный обмен водорода, водород, катализ

STUDY OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF MONO- AND BIMETALLIC NANOSYSTEMS OF COPPER AND GOLD IN THE REACTION OF DEUTERO-HYDROGEN EXCHANGE

Panyukova Nataliya Sergeevna, Nesterova Nataliya Igorevna, Leonova Margarita Vasil'evna, Pshenitsin Mihail Borisovich, Boeva Olga Anatol'evna

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

The study of the catalytic activity of copper nanoparticles and binary gold-copper nanoparticles in various ratios in the reaction of homomolecular hydrogen isotope exchange was carried out. It was established that binary nanoparticles have greater catalytic activity in the deuterio-hydrogen exchange reaction in comparison with monometallic systems. The promoting effect of gold nanoparticles in binary catalytic nanosystems has been confirmed. It was shown that copper nanoparticles did not exhibit catalytic activity in the deuterio-hydrogen exchange reaction.

Keywords: nanoparticles, gold, copper, binary nanoparticles, homomolecular isotopic exchange of hydrogen, hydrogen, catalysis.

Методика синтеза

Прекурсорами для наночастиц меди и золота послужили: кристаллогидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и водный раствор AuCl_3 . Растворы реагентов готовились таким образом, чтобы соотношение массы металла к массе носителя составляло 1%. Приготовлены 3 раствора, исходя из следующих соотношений металлов: образец 100 % Cu; образец 25 % Au : 75 % Cu; образец 50 % Au : 50 % Cu.

В течение суток осуществлялась пропитка носителя приготовленными растворами. Перед термическим разложением образцы сушили в атмосфере воздуха. Термическое разложение солей на поверхности носителя проводилось при температуре 380-400 °С. Так как исследуемые

образцы содержат медь, их восстанавливали в течение 2 часов в токе водорода при нагревании.

Определение размеров наночастиц

Размеры и форма наночастиц меди определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. Оценка размера и формы исследуемых НЧ производилась до восстановления, после восстановления в токе водорода и после экспериментов, когда катализатор был выгружен из реактора. На рис.1а представлена часть поверхности образца Au-Cu (50:50) после выгрузки катализатора из реактора и соответствующее распределение по размерам.

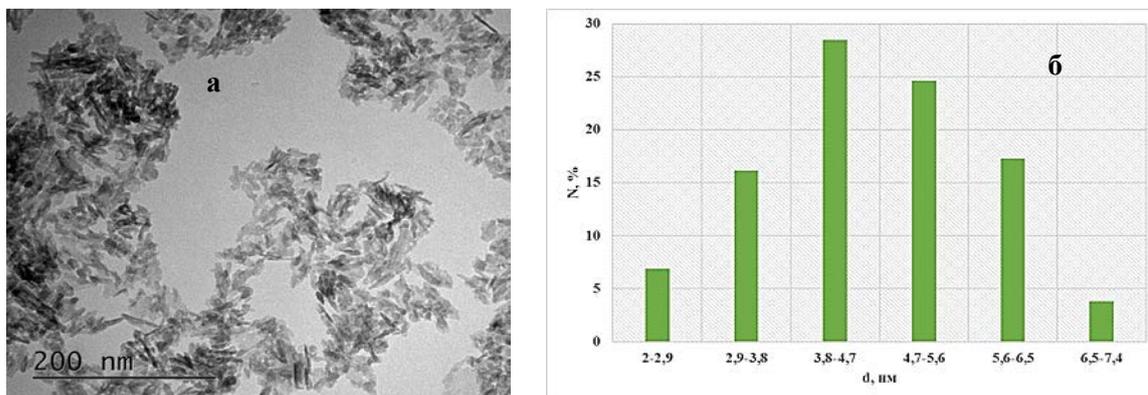


Рис.1. ПЭМ-фотография наночастиц 50:50 Au-Cu/γ-Al₂O₃ после выгрузки катализатора из реактора (а) и соответствующее ей распределение наночастиц по размерам (б)

Обработка изображений, полученных методом ПЭМ, осуществлялась с помощью программы Nano Measurer 1.2. На ПЭМ-фотографии вручную выделяется некоторое количество частиц (в среднем, 250-300), фиксируется их характерный размер. Далее программа производит статистическую обработку числа частиц и их размеров. В отчет программы по всей выборке выходят размер основных фракций и доля каждой фракции от общего количества частиц. Строится распределение частиц по размерам, которое представлено на рис. 1б.

На образцах, содержащих медь, после выгрузки из исследовательского реактора на ПЭМ-снимках наблюдается новая фракция более мелких наночастиц. Можно предположить, что в реакторе идёт довосстановление наночастиц меди водородом.

Экспериментальная часть

Исследования проводились в стеклянной высоковакуумной установке, состоящей из четырёх основных частей: системы откачки, реакционного объёма, системы измерения давления и системы очистки газов (H₂, D₂). Реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода проводилась в широком интервале температур от 77 К до 500 К при давлении реакционной среды 0,5 торр.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 представлена зависимость удельной каталитической активности наночастиц Au и образцов 25:75 Au-Cu и 50:50 Au-Cu от обратной температуры в реакции H₂-D₂ обмена.

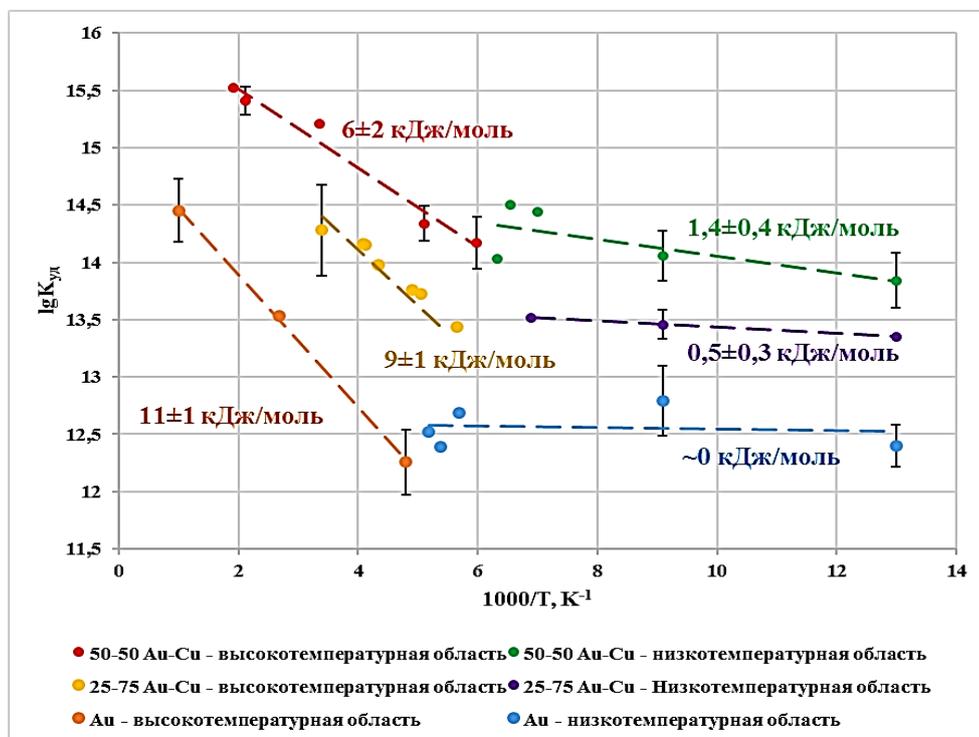


Рис. 2. Зависимость удельной каталитической активности наночастиц чистого Au, 25:75 Au-Cu и 50:50 Au-Cu от температуры в реакции H₂-D₂ обмена (в аррениусовских координатах)

Исследования наночастиц золота и меди, полученных по одной и той же методике, что и бинарные образцы, являются реперными точками для анализа результатов каталитических исследований образцов $Au_n-Cu_m/\gamma-Al_2O_3$.

Наночастицы меди показали себя как неактивный катализатор в реакции дейтеро-водородного обмена во всем температурном интервале. Это может быть связано с отсутствием на поверхности атомарного хемосорбированного водорода, что может определяться достаточно крупными размерами частиц (5-11 нм). Кроме того, возможно частичное окисление поверхности наиболее активных мелких частиц меди, об этом свойстве наночастиц говорится в работах [1, 2, 3]. Для стабилизации и активации наночастиц меди, по аналогии с исследованиями [4], выбрана добавка золота.

Промотирующее действие наночастиц золота в бинарной системе подтвердилось уже на стадии исследований поверхности и адсорбции. Анализ элементного состава поверхности показал явную сегрегацию золота. Полученное соотношение $Au:Cu=4:1$ на момент загрузки катализатора в установку и $Au:Cu=6:1$ на момент выгрузки катализатора из установки согласуется с работами [5, 6], в которых показано, что золото сегрегирует на поверхности бинарных наночастиц $Au-Cu$.

За время проведения каталитических исследований бинарные системы $Au_n-Cu_m/\gamma-Al_2O_3$ не потеряли своей активности, проявляя при этом и стабильность активной поверхности. Наибольшую каталитическую активность проявила бинарная система, полученная из первоначального соотношения компонентов 50% : 50%, далее идёт система 25% : 75%, которые превышают активность монослоистых наночастиц в 33 и 10 раз, соответственно.

Стабильность активной поверхности и сегрегация золота в бинарном образце позволяют сделать вывод не только о промотирующем эффекте золота, но и о синергетическом эффекте при сочетании наночастиц металлов в каталитической системе. Результаты проведенного исследования приводят к выводу о том, что на поверхности находятся смешанные металлические частицы $Au-Cu$, которые и проявляют синергизм в каталитических реакциях. Увеличение каталитической активности может объясняться следующими причинами:

1. Размерный эффект при переходе меди и золота к наноструктурам.

2. Сегрегация золота.

3. Повышение электронной плотности на поверхности смешанной наночастицы за счет разной электроротрицательности атомов меди и золота. Аналогичный результат наблюдали в работе [6].

Выводы

1. Наночастицы меди не проявили каталитической активности в реакции дейтеро-водородного обмена в диапазоне температур от 77 до 470 К.
2. Подтверждено промотирующее действие наночастиц золота в бинарных каталитических наносистемах.
3. Бинарные наночастицы $Au-Cu$ (50:50) и $Au-Cu$ (25:75) обладают большей каталитической активностью в реакции дейтеро-водородного обмена по сравнению с монометаллическими системами. Наблюдается эффект синергизма при сочетании металлов в биметаллической системе.

Список литературы

1. Yoshida K., Luque R., Gonzalez-Arellano C., Gai P.L. Efficient hydrogenation of carbonyl compounds using low-loaded supported copper nanoparticles under microwave irradiation // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 379. P. 38-44.
2. Hang L., Zhao Y., Zhang H. et al. Copper nanoparticle@graphene composite arrays and their enhanced catalytic performance // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 105. P. 59-67.
3. De Souza J.F., Da Silva G.T., Fajardo A.R. Chitosan-based film supported copper nanoparticles: A potential and reusable catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds // *Carbohydrate Polymers*. 2017. Vol. 161. P. 187-196.
4. Шестеркина А.А., Козлова Л.М., Кириченко О.А. и др. Влияние условий термообработки и состава биметаллических катализаторов $Fe-Pd/SiO_2$ на каталитические свойства в гидрировании фенилацетилена // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2016. № 2. С. 432-439.
5. Mroz S., Krupski A.R. Composition of the first two atomic layers in $Au_{0.2}Cu_{0.8}$ and $Au_{0.8}Cu_{0.2}$ alloys // *Vacuum*. 2000. Vol. 60. P. 307-313.
6. Li J., Wang G., Zhou G. Surface segregation phenomena in extended and nanoparticle surfaces of $Cu-Au$ alloys // *Surface Science*. 2016. Vol. 649. P. 39-45.

УДК 621.039.322

Шикин А.В., Новрузова Д.Д., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Рагунова И.Л.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА ВОДЫ НА МАССООБМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТНОГО УСТРОЙСТВА МЕМБРАННОГО ТИПА ПРИ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ МЕЖДУ ВОДОРОДОМ И ВОДОЙ

Шикин Андрей Владимирович, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;**Новрузова Дарья Довлетгелдиевна**, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;**Вораксо Иван Андреевич**, старший лаборант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;**Чеботов Александр Юрьевич**, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: a.u.chobotov@gmail.com;**Рагунова Ирина Леонидовна**, д.т.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В работе представлены результаты экспериментального определения массообменных характеристик процесса изотопного обмена между водородом и водой в контактном устройстве мембранного типа. Оценено влияние потока воды на эффективность процесса массообмена.

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

STUDY OF THE INFLUENCE OF WATER FLOW ON MASS EXCHANGE CHARACTERISTICS OF THE CONTACT DEVICE OF THE MEMBRANE TYPE AT ISOTOPE EXCHANGE BETWEEN HYDROGEN AND WATER

Shikin Andrey Vladimirovich, Novruzova Daria Dovletgeldievna, Vorakso Ivan Andreevich., Chebotov Alexander Yurievich, Rastunova Irina Leonidovna

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

The paper presents the results of an experimental determination of the mass transfer characteristics of the isotope exchange process between hydrogen and water in a membrane-type contact device. The effect of water flow on the efficiency of the mass transfer process is estimated.

Keywords: membrane-type contact device, mass transfer coefficient, detritization, chemical isotope exchange (CIO), water-hydrogen system.

Введение

Одной из важных задач развития ядерной энергетики является разделение изотопов водорода, поскольку его тяжёлые изотопы (дейтерий и тритий) – одни из важнейших материалов ядерной техники [1]. В области разделения изотопов водорода существует три основные задачи:

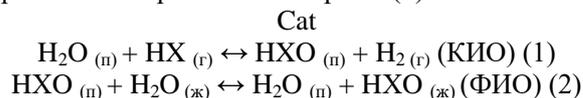
1. Получение тяжелой воды из природного сырья.

2. Поддержание необходимой концентрации дейтерия в реакторной воде для ее эффективного функционирования в качестве замедлителя нейтронов.

3. Очистка от трития жидких и газовых потоков с целью сокращения минимизации тритиевого загрязнения окружающей среды и уменьшения объемов отходов, подлежащих захоронению.

Одним из наиболее эффективных методов решения перечисленных задач является химический изотопный обмен (ХИО) в системе вода-водород [2]. В РХТУ имени Д.И. Менделеева для осуществления данного процесса было разработано контактное устройство мембранного типа (КУМТ) [3]. В КУМТ поток жидкой воды пространственно отделен от

находящегося в парогазовом пространстве катализатора мембраной, содержащей в своей структуре полимерную матрицу и кластеры воды и выполняющей функцию границы раздела между жидкой и парогазовой фазами. В этом случае процесс ХИО (3) идёт в две стадии: каталитический изотопный обмен (КИО) водорода с парами воды на активных центрах катализатора (1) и фазовый изотопный обмен (ФИО) между жидкой водой и её парами на поверхности мембраны (2).



где X – тяжелый изотоп водорода (дейтерий (D) или тритий (T)).

При этом обе стадии идут параллельно по всей длине КУМТ, а не последовательно, как в традиционно используемых колоннах с послойной загрузкой катализатора и насадки. Также контактные устройства мембранного типа обладают большей по сравнению с традиционными колоннами пропускной

способностью; благодаря пространственному отделению катализатора от жидкой воды в КУМТ возможно применение не только гидрофобных, но и гидрофильных по своей природе катализаторов; отсутствует необходимость вертикального расположения разделительных элементов, что создаёт перспективу создания мобильных установок детритизации.

Экспериментальная часть

Исследование массообменных характеристик КУМТ проводилось на установке с независимыми потоками. В парогазовое пространство контактного устройства подавался электролитический водород с меткой дейтерия, предварительно насыщенный парами воды, выходящей из жидкостного пространства КУМТ, при температуре эксперимента. Противотоком ему в жидкостное пространство подавалась вода природного изотопного состава. Входящие потоки, а также само контактное устройство мембранного типа термостатируются при температуре эксперимента. Для анализа отбирались пробы выходящей из КУМТ воды, конденсата выходящего из КУМТ водорода, а также пробы входящего и выходящего водорода, предварительно переведённые в форму воды в пламенной горелке.

Для экспериментов было сконструировано контактное устройство КУМТ-Х, представляющее собой трубчатый стеклянный корпус с помещенной внутрь, свёрнутой в спираль, трубчатой мембраной ТФ-4СК, по своей структуре и составу являющейся аналогом мембраны Nafion. В парогазовое пространство КУМТ помещен гидрофобный платинированный катализатор РХТУ-3СМ [4]. Фрагмент контактного устройства представлен на рисунке 1.

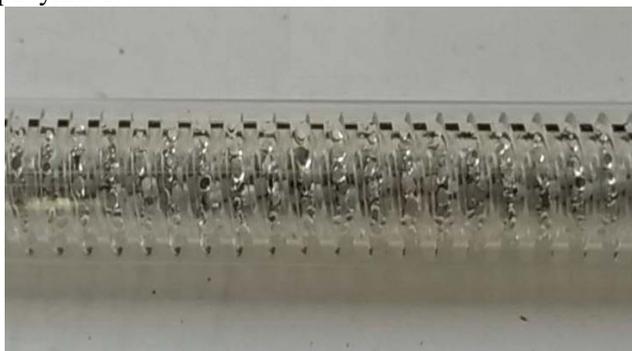


Рисунок 1. Фрагмент контактного устройства КУМТ-Х

По результатам эксперимента рассчитывались следующие массообменные характеристики КУМТ:

1. Число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) N [5]:

$$N = \ln \frac{a_2}{a_1} / \ln \frac{\alpha}{\lambda}, \quad (4)$$

где a_2 и a_1 – разность концентраций трития в водороде, лежащих на рабочей и равновесной линиях диаграммы Мак Кэба-Тиле, в сечениях подачи питающих потоков в контактное устройство ($a_2 > a_1$); α – коэффициент разделения ХИО в

системе протий-третий при рабочей температуре; λ – мольное отношение потоков водорода и воды.

2. Число единиц переноса (ЧЕП) по газовой фазе N_y :

$$N_y = N \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \cdot \ln \frac{\alpha}{\lambda}; \quad (5)$$

3. коэффициент массопередачи K_{oy} :

$$K_{oy} = \frac{G_{п-г} \cdot N_y}{S_M}, \quad (6)$$

где S_M – площадь мембраны в КУМТ (m^2); $G_{п-г}$ – поток паро-водородной смеси (m^3/c), рассчитанный теоретически для полного насыщения потока водорода парами воды при температуре эксперимента.

Результаты и их обсуждение

Было исследовано влияние мольного отношения потоков на эффективность массообмена в КУМТ-Х. Эксперименты проводились при температуре $60^\circ C$, атмосферном давлении, фиксированном потоке водорода 60 нл/ч при варьировании потока воды от $17,8$ до $93,6$ мл/ч. При этом мольное отношение изменялось в диапазоне от $0,52$ при максимальном потоке воды до $2,71$ при минимальном. Графическая интерпретация результатов эксперимента представлена на рисунках 2–4, где показаны зависимости ЧТСР, ЧЕП и коэффициента массопередачи в зависимости от мольного отношения потоков.

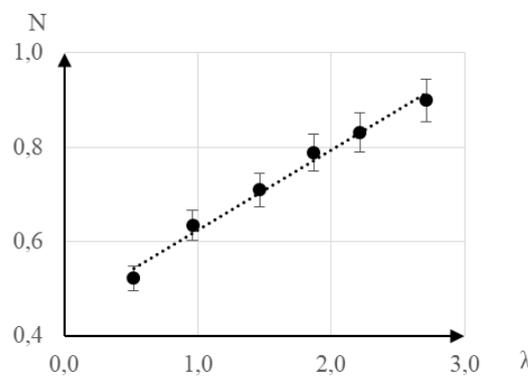


Рисунок 2. Влияние мольного отношения потоков на ЧТСР в КУМТ-Х

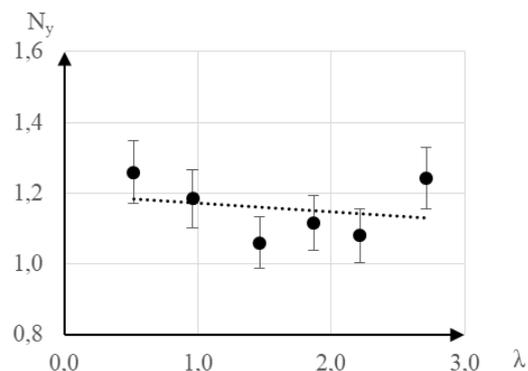


Рисунок 3. Влияние мольного отношения потоков на ЧЕП в КУМТ-Х

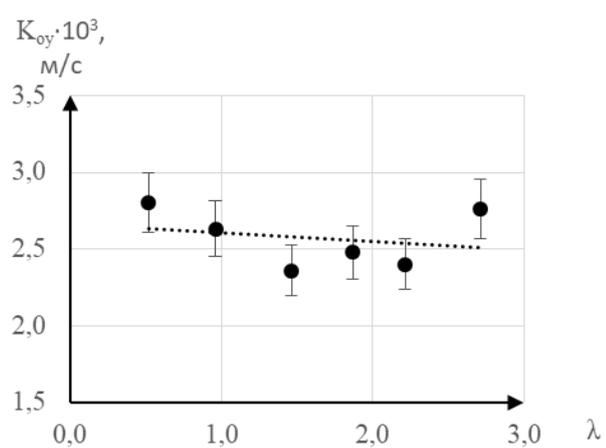


Рисунок 4. Влияние мольного отношения потоков на коэффициент массопередачи в КУМТ-Х

Как видно из графиков при увеличении мольного отношения потоков за счет уменьшения потока воды ЧТСР линейно возрастает, тогда как на ЧЕП по газовой фазе и на коэффициент массопередачи поток воды в КУМТ-Х не оказывает. Характер полученной зависимости хорошо согласуется с допущением, сделанным ранее [6], о том, что в контактных устройствах типа КУМТ лимитирующие стадии обусловлены диффузионными процессами, проходящими в парогазовом пространстве и в теле мембраны.

Работа выполнена в рамках соглашения ГЗ 075-03-2020-232/3 (ГЗ FSSM-2020-0004)Пр

Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 208 с.
2. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
3. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2375107 Рос. Федерации. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.
4. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007.
5. Чеботов А.Ю., Соловьева М.Н., 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. 2015. Т. 29. №6. С. 50-52.
6. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю. Разделительная установка с мембранными контактными устройствами для детритизации легкой воды методом изотопного обмена в системе вода-водород // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2014. № 3 (78). С. 42-51.

УДК 621.039.322

Вораксо И.А., Шушакова А.А., Курчева Т.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ПАРОГАЗОВОГО ПОТОКА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССООБМЕНА МЕЖДУ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ И ВОДОЙ В КОНТАКТНОМ УСТРОЙСТВЕ МЕМБРАННОГО ТИПА

Вораксо Иван Андреевич, старший лаборант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
Шушакова Александра Александровна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Курчева Татьяна Андреевна, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;
Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: a.u.chobotov@gmail.com;

Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики.
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В работе представлены результаты экспериментального определения массообменных характеристик процесса изотопного обмена кислорода между углекислым газом и водой в контактном устройстве мембранного типа в зависимости от температуры и скорости парогазового потока.

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

STUDY OF THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND GAS-VAPOR FLOW SPEED ON THE EFFICIENCY OF MASS EXCHANGE BETWEEN CARBON GAS AND WATER IN A CONTACT DEVICE OF A MEMBRANE TYPE

Vorakso Ivan Andreevich., Shushakova Alexandra Alexandrovna., Kurcheva Tatyana Andreevna, Chebotov Alexander Yurievich, Rastunova Irina Leonidovna

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

The work presents the results of an experimental determination of the mass transfer characteristics of the process of oxygen isotope exchange between carbon dioxide and water in a membrane-type contact device depending on the temperature and speed of the gas-vapor flow.

Keywords: membrane-type contact device, mass transfer coefficient, chemical isotope exchange (CIO), water-carbon dioxide system.

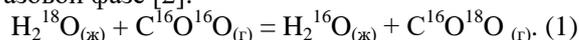
Введение

Стабильные изотопы кислорода (^{17}O и ^{18}O) нашли широкое применение в различных областях исследовательской химии, биохимии, а также в медицине и энергетике, поэтому задача получения соединений, содержащих изотопы кислорода (в частности ^{18}O), является актуальной.

Основным промышленным методом разделения изотопов кислорода является ректификация воды под вакуумом ($\alpha=1,0063$ при $T=343\text{K}$ и $P=31$ кПа). Альтернативой ректификации служат методы химического изотопного обмена кислородсодержащих веществ, находящихся в разных фазах (азотонокислотный, сернистокислый, карбаматный и углекислотный методы). С точки зрения термодинамики, а также безопасности рабочих веществ наиболее перспективной альтернативой ректификации воды под вакуумом представляется химический изотопный обмен (ХИО) между углекислым газом и водой ($\alpha=1,042$ при $T=298\text{K}$) [1].

При изотопном обмене между углекислым газом и водой наблюдается аномальный изотопный

эффект, т.е. более тяжелый изотоп концентрируется в газовой фазе [2]:

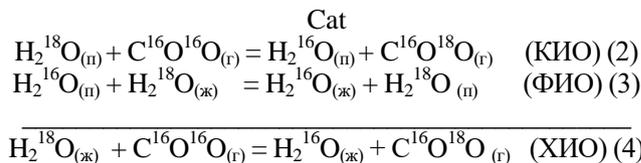


Однако реакция (1) обладает плохой кинетикой ввиду недостаточной растворимости и низкой скорости гидратации углекислого газа в воде. Для улучшения кинетики реакции (1) было предложено использовать активирующие добавки, улучшающие растворимость и скорость гидратации углекислого газа в воде. При этом возникает проблема, связанная с организацией рецикла добавок. Поэтому данный процесс не нашёл применения в промышленном производстве изотопов кислорода [1].

Проведение изотопного обмена между углекислым газом и водой возможно также в парогазовой фазе, используя гетерогенный катализатор, активные центры которого не должны блокироваться водой. Следовательно, катализатор должен обладать гидрофобной поверхностью или быть пространственно отделен от воды. В настоящее время литературных источниках отсутствуют сведения о разработке гидрофобного катализатора для ХИО между водой и углекислым газом. Однако в работе [3] было предложено проводить изотопный

обмен в контактном устройстве мембранного типа (КУМТ), разработанного ранее для осуществления изотопного обмена в системе вода – водород, и не накладывающего требования гидрофобности к катализатору [4].

В КУМТ гетерогенный катализатор пространственно отделен от жидкой воды с помощью мембраны, проницаемой для воды и непроницаемой для газа. Свою эффективность в КУМТ показали полимерные перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Nafion (отечественный аналог МФ-4СК). При проведении процесса в КУМТ ХИО (4) проходит в две стадии: каталитический изотопный обмен (КИО) между оксидом углерода (IV) и парами воды на активных центрах катализатора (2) и фазовый изотопный обмен (ФИО) на поверхности мембраны между парами воды и жидкой водой (3), который не требует применения катализатора.



В работе [5] для стадии КИО было предложено использовать промышленный оксидный катализатор НТК-10-2ФМ (48,8% CuO, 22,9% ZnO, 0,7% Al₂O₃, 6,3% CaO; активная поверхность – 60 м²/г), применяемый для проведения низкотемпературной реакции гомомолекулярного изотопного обмена СО.

Экспериментальная часть

Эксперименты по определению массообменных характеристик изотопного обмена кислорода в КУМТ между углекислым газом и жидкой водой осуществлялись на установке с независимыми потоками, схема которой представлена на рисунке 1.

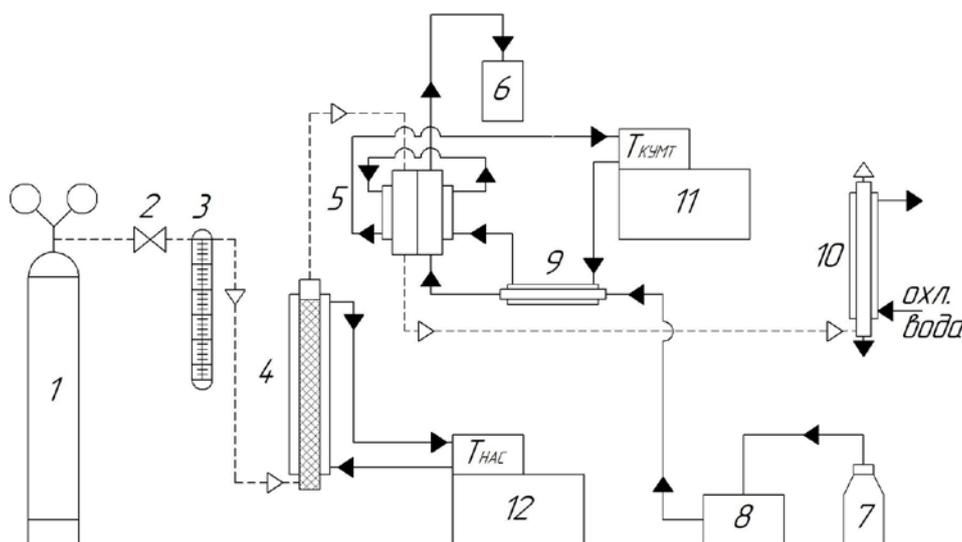


Рисунок 1. Схема установки для изучения массообменных характеристик противоточного процесса ХИО кислорода между CO₂ и жидкой водой на гетерогенном катализаторе

1 – баллон с CO₂; 2 – регулирующий вентиль; 3 – расходомер; 4 – насытительная колонка; 5 – КУМТ; 6 – приемная емкость; 7 – емкость с исходной водой; 8 – насос; 9 – подогреватель; 10 – холодильник-сепаратор; 11, 12 – термостаты

Углекислый газ природного изотопного состава насыщался водой природного изотопного состава, после чего поступал в парогазовое пространство КУМТ, а противотоком к нему в жидкостное пространство КУМТ подавалась вода с измененным по кислороду изотопным составом (около 3 ат. % ¹⁸O). В парогазовом пространстве КУМТ располагался катализатор НТК-10-2ФМ, предварительно активированный прокаливанием в токе кислорода.

Определив масс-спектрометрическим методом изотопный состав рабочих веществ на входе и выходе КУМТ, рассчитывалось число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) графоаналитическим методом по диаграмме Мак-Кэба и Тиле:

$$n = \frac{\ln \frac{\Delta x_{\delta}}{\Delta x_{\mu}}}{\ln \frac{\alpha}{\lambda}} \quad (5)$$

где Δx_б, Δx_м – соответственно большая и меньшая движущая сила процесса изотопного обмена на разных концах КУМТ; α – коэффициент разделения;

λ – мольное отношение потоков ($\lambda = \frac{L_{\text{H}_2\text{O}}}{G_{\text{CO}_2}}$).

Далее рассчитывалось число единиц переноса (ЧЕП) по газовой фазе:

$$N_x = n \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \cdot \ln \frac{\alpha}{\lambda} \quad (6)$$

С использованием полученного значения ЧЕП рассчитывалось значение коэффициента массопередачи в КУМТ (м/с):

$$K_{ox} = \frac{G_{п-г} \cdot N_x}{S_m} \quad (7)$$

где G_{п-г} – объемный расход парогазовой смеси при рабочей температуре, м³/с; S – площадь мембраны, м².

Результаты и их обсуждение

Эксперименты проводились при варьировании температуры (в диапазоне 65-85 °С) и потока углекислого газа (от 13,1 до 26,6 нл/ч) при

фиксированном потоке воды (0,32 мл/ч) и атмосферном давлении. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Массообменные характеристики КУМТ при различных температурах и потоке углекислого газа

Условия эксперимента				Массообменные характеристики			
T _{КУМТ} , °С	T _{НАС} , °С	α	G _{CO2} , нл/ч	G _{п-г} ·10 ⁶ , м ³ /с	n (ЧТСР)	N _x (ЧЕП)	K _{ox} ·10 ⁴ , м/с
65	60	1,035	13,1	5,21	0,0936±0,0065	0,0852±0,0060	1,05±0,10
			18,5	7,35	0,0896±0,0063	0,1115±0,0078	1,94±0,14
			23,0	9,14	0,0983±0,0069	0,1237±0,0087	2,67±0,19
			26,6	10,6	0,0957±0,0067	0,1360±0,0095	3,40±0,24
75	70	1,033	13,1	6,15	0,1374±0,0096	0,1361±0,0095	1,98±0,14
			18,5	8,68	0,1252±0,0088	0,163±0,011	3,34±0,23
			23,0	10,8	0,1225±0,0086	0,183±0,013	4,66±0,33
			26,6	12,5	0,1201±0,0084	0,193±0,013	5,68±0,40
85	80	1,032	13,1	8,02	0,221±0,015	0,2560±0,018	4,85±0,34
			18,5	11,3	0,186±0,013	0,2533±0,018	6,77±0,47
			23,0	14,1	0,171±0,012	0,2594±0,018	8,62±0,60
			26,6	16,3	0,170±0,012	0,2747±0,019	10,56±0,74

Из таблицы видно, что при увеличении температуры на 20 °С коэффициент массопередачи увеличивается примерно в 3-4 раза; ЧЕП и ЧТСР также возрастают примерно в 2-3 раза. С увеличением потока углекислого газа, а соответственно и скорости парогазовой смеси увеличивается коэффициент массопередачи, но уменьшается ЧТСР ввиду уменьшения времени контакта.

Также по полученным экспериментальным данным была определена наблюдаемая энергия активации при различных значениях потока углекислого газа. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения наблюдаемой энергии активации

G, нл/ч	E _A , кДж/моль
26,5	57,0±2,9
23,0	58,9±2,9
18,5	62,9±3,1
13,1	76,9±3,8

Уменьшение потока углекислого газа приводит к увеличению значения энергии активации. Такие значения энергии активации свидетельствуют о существенном вкладе каталитической стадии изотопного обмена.

Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.:ИздАТ, 2003.- 376с.
2. Андреев Б.М., Гуменюк Т.Д., Зельвенский Я.Д., Мерецкий А.М. Изучение кинетики изотопного обмена кислорода между водой и углекислым газом в присутствии растворимых добавок // Isotopenpraxis– 1971. Vol. 7. № 5. P. 180-184.
3. Заборина Л.В., Сахаровский Ю.А., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Оценка возможности использования контактных устройств мембранного типа для осуществления каталитического изотопного обмена кислорода в системе углекислый газ – вода // 10-я Всероссийская конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», 3-7 окт., 2005, Звенигород. Сб. докл. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. С. 158-162.
4. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2 375 107. Рос. Федерация. / Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.
5. Третьякова С.Г. Разделение изотопов кислорода методом каталитического изотопного обмена в системе вода – углекислый газ: дисс. ... канд. техн. наук. М., 2012. 131 с.

УДК 544.6

Засыпкина А.А., Кудинова Е.С., Алексеева О.К., Иванова Н.А.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА РАСПЫЛЕНИЯ МАГНЕТРОНА НА СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОГО ПЛАТИНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ

Засыпкина Аделина Алексеевна, лаборант-исследователь, НИЦ «Курчатовский институт», e-mail: adelinazasypkina@yandex.ru

Кудинова Екатерина Сергеевна, лаборант-исследователь, НИЦ «Курчатовский институт»,
Алексеева Ольга Константиновна, к.ф.-м.н., начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт»

Иванова Наталия Анатольевна, инженер-исследователь, НИЦ «Курчатовский институт»
Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»», Москва, Россия.

В настоящей работе проводилась оптимизация режимов напыления магнетроном платиновой пленки на газодиффузионный слой марки ELAT LT 1400 W, который использовался в качестве каталитического слоя катода в топливном элементе с твердым полимерным электролитом. Напыление осуществлялось в импульсном режиме распыления, режиме постоянного тока и в режиме постоянного тока с импульсным смещением напряжения. Для определения структурных характеристик каталитических частиц использовались электрохимические методы исследования. Показано, что распыление в импульсном режиме позволяет получать каталитические слои платины на газодиффузионных слоях.

Ключевые слова: водородная энергетика, ТЭ с ТПЭ, магнетронное распыление, газодиффузионные слои, Pt-электрокатализатор

INFLUENCE OF THE MAGNETRON SPRAYING MODE ON THE PROPERTIES OF THE PRODUCED PLATINUM COATING ON THE SURFACE OF GAS DIFFUSION LAYERS

Zasypkina Adelina Alekseyevna, Kudinova Ekaterina Sergeevna, Alekseeva Olga Konstantinovna, Ivanova Natalia Anatolyevna

Federal State Budget Institution "National Research Center Kurchatov Institute", Moscow, Russia.

In this work, we optimized the magnetron sputtering of a platinum film on a gas diffusion layer of the ELAT LT 1400 W brand, which was used as an electrode in a fuel cell with a solid polymer electrolyte. The spraying was carried out in a pulsed spray mode, a constant current mode, and in a constant current mode with a pulsed voltage bias. To determine the structural characteristics of the catalytic particles, electrochemical research methods were used. It is shown that pulsed sputtering makes it possible to obtain catalytic platinum layers on gas diffusion layers.

Keywords: hydrogen energy, PEMFC, magnetron sputtering, gas diffusion layers, Pt-electrocatalyst

Введение

Электрохимические системы с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) составляют основу выработки водородной энергии и в настоящее время находят применение в различных областях. Одним из ключевых компонентов электролизеров и топливных элементов с ТПЭ являются электрокатализаторы и мембранно-электродные блоки (МЭБ) на их основе. Ключевым компонентом, определяющим эффективность работы ТЭ с ТПЭ, является катализатор, нанесенный на газодиффузионные слои (ГДС), чаще всего на основе платины. Наиболее распространенными методами синтеза таких катализаторов по-прежнему остаются химические (восстановление соответствующих соединений металлов преимущественно в жидкой, а также в газовой фазе), хотя они имеют некоторые существенные ограничения. Химические методы характеризуются многостадийной процедурой, в частности, из-за необходимости очистки полученного катализатора от примесей; высоким энергопотреблением.

В настоящее время все большее распространение получает также метод магнетронного распыления для синтеза каталитических слоев на поверхности электродов. Магнетронное распыление позволяет создавать на поверхности электродов равномерное покрытие наноструктурированного металла, что положительно влияет на значение электрохимически активной поверхности (ЭАП) платины даже при ультранизких нагрузках [1][2], а также регулировать свойства пленок в зависимости от используемого режима напыления [3]. Ранее было показано, что свойства полученных поверхностных пленок во многом зависят от структуры электрода, газодиффузионного слоя, который используется в качестве подложки для распыления [4]. ГДС марки ELAT LT 1400 W показал наилучшие характеристики среди всех исследованных образцов. В настоящее время исследования направлены на изучения влияния режимов распыления на толщину и структуру получаемой пленки, а значит на характеристики электрокаталитических слоев [5].

Экспериментальная часть

Материалы и их подготовка. Распыление производилось на углеродную ткань, которая используется как ГДС топливного элемента: углеродная ткань марки ELAT® LT 1400 W с нанесенным гидрофобным микропористым слоем

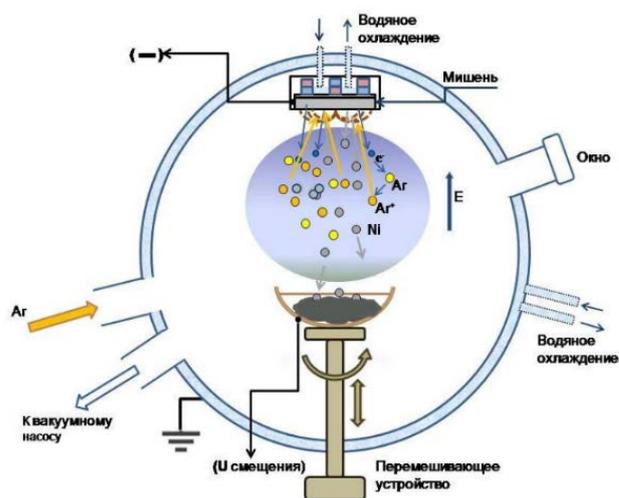
(МПС). Размер исследуемых образцов ГДС составил 35x35 мм. Образцы располагались в центре чаши для обеспечения равномерности нанесения покрытия на всю площадь подложки. Дополнительные характеристики ГДС приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики используемого ГДС.

Марка ГДС	Толщина, мм	Плотность, г/м ²	Объёмная плотность, г/см ³	Пористость, %	Содержание углерода, %
ELAT LT 1400 W	0.454	170	0.377	63	99.5

ГДС предварительно обрабатывался в камере магнетрона. После загрузки образца углеродной ткани производилась откачка системы диффузионным насосом (для заливки ловушек насоса используется жидкий азот) до вакуума, равного $8 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. одновременно с нагревом до температуры 125 - 130°C. Затем подложка остывала до температуры 35 - 45°C, после чего начинался процесс подачи напряжения и зажигания магнетронного разряда. Предварительная обработка подложки позволила удалить воду и другие легколетучие примеси с поверхности образцов для лучшей адгезии напыляемого катализатора. Температурный режим нагрева ограничен использованием углеродных материалов с высокой степенью спекания.

Изготовление образцов. Все эксперименты по нанесению платины выполнены на установке МИР-1 в НИЦ «Курчатовский Институт» [3]. Магнетронная распылительная система представляет собой вакуумную камеру, снабжённую, помимо вводов напряжения и тока, системой откачки, системой водного охлаждения мишени и системой подачи газов. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Расстояние от дна чаши магнетрона до мишени составляет 85 мм. Давление аргона во всех экспериментах составило $6 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Время распыления 5 минут.

**Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки магнетронного распыления МИР-1 (НИЦ «Курчатовский институт», Россия)**

Наряду с обычной системой питания постоянного тока, использован импульсный источник питания APPEL-SB-5BP-1300 как для питания магнетрона (в импульсном режиме распыления – ИМ), так и для подачи напряжения смещения на подложку при работе магнетрона в DC режиме (DCV – режим распыления на постоянном токе с подачей напряжения смещения). Характеристики различных режимов проведения процесса магнетронного распыления приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики режимов магнетронного распыления.

Тип процесса	DC	DCV	ИМ
Напряжение магнетрона, В	-420	-(420-450)	-550
Сила тока магнетрона, А	0.2	0.2	0.19-0.33
Напряжение смещения, В	-	-400	-
Сила тока смещения, А	-	<0.01	-
Время подачи отрицательного импульса, мкс	-	7	7
Частота импульсов, кГц	-	100	100
Использование источника питания APPEL-SB-5BP-1300	нет, подложка заземлена	да	да, подложка заземлена

В представленных режимах было осуществлено напыление платины и получены образцы Pt_{DC}/ELAT, Pt_{DCV}/ELAT и Pt_{ИМ}/ELAT, которые являются платиновыми электродами и могут быть исследованы электрохимическими методами. Для распыления платины в качестве мишени использовалась платиновая пластина диаметром 42

мм. Для всех полученных образцов с нанесенным покрытием платины плотность нанесения была равной и составила около 0.1 мг/см².

Электрохимические исследования. Pt-напыленные образцы были исследованы при помощи потенциостата Solatron 2085 в стандартной трёхэлектродной ячейке. Для определения ЭАП

снимались циклические вольтамперограммы (ЦВА). Методика проведения исследований описана в [4]. Расчет удельной электрохимически активной поверхности (ЭАП) платины проводился посредством интегрирования части потенциодинамической кривой, соответствующей пику сорбции водорода в соответствии с методикой, описанной в [6]. Нанесение платины на ГДС позволило использовать для анализа электрохимические методы, обладающие большей точностью по сравнению с методами электронной микроскопии с точки зрения изучения нанесенных покрытий с ультранизкой концентрацией металла [7]. Исследовались как равномерность нанесения металла на подложку, так и характеристика нанесенного покрытия в различных режимах.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены ЦВА для образцов ELAT® LT 1400 W с платиной, нанесенной магнетроном в различных режимах. Время напыления и загрузка платины равны для всех электродов. Показано, что нанесение платины в импульсном режиме (рис. 2, кривая 1) позволяет получить более дисперсное покрытие платины, что отражается в увеличении электрохимически активной поверхности, по сравнению с покрытием, нанесенным в режиме постоянного тока (рис. 2, кривая 2). Значительно меньшими значениями ЭАП характеризуются электроды, полученные в DCV режиме напыления платины (рис. 2, кривая 3), получена наименее развитая поверхность и монолитная структура нанесенной пленки платины. Нанесенные в данном режиме металлы часто используются в качестве защитных покрытий электродов электрохимических устройств [4].

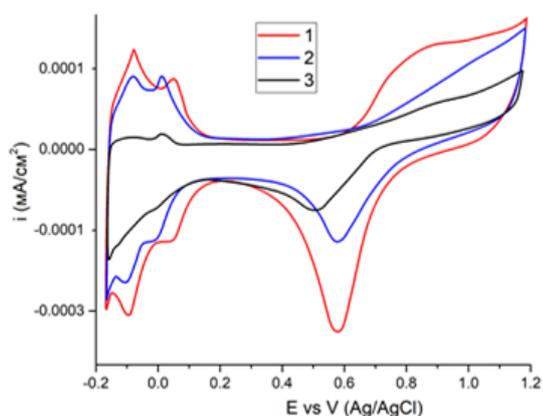


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы образцов ГДС с напыленной платиной в импульсном режиме (кривая 1), режиме постоянного тока (кривая 2) и в режиме постоянного тока с импульсным смещением напряжения (кривая 3).

В результате работы показано, что структура нанесенного платинового покрытия в значительной степени определяется режимом распыления магнетрона. Распыление в импульсном режиме позволяет получить платиновое покрытие с высокими значениями ЭАП, которые могут использоваться в качестве каталитических слоев в ТЭ с ТПЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках исследовательского проекта № 18-29-23030.

Список литературы

1. Alexeeva O.K. and Fateev V.N. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. № 5. P. 3373–3386.
2. Kim H.T., Lee J.K. and Kim J. Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell, // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 180. № 1. P. 191–194.
3. Alekseeva O.K. Structural and electrocatalytic properties of platinum and platinum-carbon layers obtained by magnetron-ion sputtering // *Catalysts*. 2018. Vol. 8. № 12. P. 1–14.
4. Ivanova N.A. Activity and durability of electrocatalytic layers with low platinum loading prepared by magnetron sputtering onto gas diffusion electrodes // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. № 56. P. 29529–29536.
5. Mougnot M. High Performance plasma sputtered PdPt fuel cell electrodes with ultra low loading // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. № 14. P. 8429–8434.
6. Grigoriev S.A. On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32. № 17. P. 4438–4442.
7. Ostroverkh A. Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering // *Int. J. Hydrogen Energy* 2019. Vol. 44. № 35. P. 19344–19356.

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

УДК 662.437

Варламов Е.С., Колесов В.И., Манахова Е.С. Коновалов А.Н.

МОДЕЛЬ ОПТИЧЕСКОГО СРЕДСТВА ИНИЦИИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРАМИНОВ

Варламов Евгений Сергеевич, инженер 1 категории кафедры химической технологии органических соединений азота,

e-mail: varlamov.zhen@gmail.com;

Колесов Василий Иванович, к.х.н, доцент кафедры химической технологии органических соединений азота;

Манахова Екатерина Сергеевна, заведующий лабораторией кафедры химической технологии органических соединений азота

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

Коновалов Алексей Николаевич, к.ф.-м.н, старший научный сотрудник, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

Создана модель оптического средства инициирования – оптического капсуля детонатора (ОКД) на основе штатного капсуля – детонатора №8 (КД №8) без иницирующих взрывчатых веществ, работающая от инфракрасного лазера с длиной волны ($\lambda = 915$ нм). Инициаторами являлись фоточувствительные составы на основе 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана – (CL-20) и кетогексогена – (2-оксо-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексана – (К-6) с добавлением 0,5% нанодисперсного алюминия (n-Al). В ходе работы были определены: расстояния перехода горения в детонацию (ПГД), зависимости времени задержки от интенсивности лазерного излучения для составов CL-20+(0,5% n-Al) и К-6+(0,5% n-Al).

Ключевые слова: лазерное инициирование, оптический капсюль – детонатор, CL-20, К-6, наноалюминий.

MODEL OF OPTICAL INITIATING DEVICE BASED ON CYCLIC NITRAMINES

Varlamov E.S., Kolesov V.I., Manakhova E.S. Konovalov A. N.

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

*Federal Scientific Research Center «Crystallography and Photonics» of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

A model of an optical initiating device – optical detonator capsule (ODC) was created on the basis of a standard capsule - detonator No. 8 (KD No. 8) without primary explosives, operating from an infrared laser with a long wavelength ($\lambda = 915$ nm). The initiators were photosensitive compositions based on 2,4,6,8,10,12-hexanitro- 2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane – (CL-20) and ketohexogen – (2-oxo-1,3, 5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane – (K-6) with the addition of 0.5% nanosized aluminum (n-Al). In the course of the work, the following were determined: the distance from combustion to detonation (DCD), the dependence of the delay time on the laser radiation intensity for the compositions CL-20 + (0.5% n-Al) and K-6 + (0.5% n-Al).

Keywords: laser initiation, optical detonator capsule, CL-20, K-6, nanosized aluminum.

Воздействие лазерного излучения на энергоёмкие материалы (ЭМ) исследуется на протяжении многих десятков лет, но преимущественно исследуется действие на ЭМ импульсных лазеров.

Непрерывное лазерное излучение ближнего инфракрасного (ИК) диапазона интересно тем, что может быть передано на большие расстояния с помощью оптоволоконных технологий без особых потерь. В последнее время такие лазерные источники стали доступны и нашли широкое применение в связи, обработке металлов, медицине.

ЛИ (лазерное инициирование) ИК лазерами посредством оптоволоконных технологий уже начинают внедрять в перспективной ракетной и космической технике, обеспечивая все те же возможности, что и традиционное электрическое инициирование, и демонстрируя заметные преимущества в части компактности,

энергопотребления и безопасности к воздействию электромагнитных излучений, наведенных токов и статического электричества.

Изучение воздействия лазеров на взрывчатые и другие высокоэнергетические вещества продолжается и сейчас, в частности для конструирования новых оптических средств инициирования (ОСИ). Ведутся активные поиски взрывчатых веществ, как иницирующих, так и бризантных, способных под воздействием лазерного излучения умеренной мощности к горению или детонации в ОСИ. Но большинство индивидуальных чистых взрывчатых веществ не справляются с такой задачей. Поэтому для увеличения эффективности лазерного инициирования вводят различного рода фотопоглощающие добавки и специальные красители [1].

В данной работе использовались фоточувствительные составы на основе нитрамин

с добавлением фотопоглощающего вещества – наноалюминия. Оптимальное содержание наноалюминия было ранее определено в работах [2,3]. Нитрамины CL-20 или К-6 были выбраны из соображения большей скорости горения и, соответственно, большей вероятности ПГД, чем обычно применяемый для этих целей ТЭН [4,5]. Вместе с тем, чувствительность к внешним воздействиям у данных веществ существенно меньше, чем у типичных ИВВ. Изготовление фоточувствительных составов проводили путём смешивания ВВ (CL-20 или К-6) с рассчитанным количеством наноалюминия в ультразвуковой ванне в среде гексана, в течение 30 минут. После этого отфильтровывали осадок и сушили в вакуумном шкафу при 90°C в течение 2-х часов.



Рис. 1 Оптический капсюль - детонатор (ОКД) в сборе.

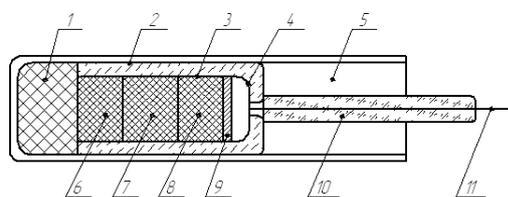


Рис. 2 Эскиз ОКД.

- 1 - Основной заряд; 2 - Биметаллический корпус (гильза); 3 - Внутренний стальной колпачок;
4 - Стекло; 5 - Коннектор; 6,7,8 - Заряд БВВ для ПГД; 9 - Светочувствительный состав;
10 - Стеклообразная трубка; 11 - Оптическое волокно.

Была разработана методика снаряжения ОКД. Сборка ОКД проводилась в несколько приёмов. Сначала внутрь стального колпачка помещали диск из оргстекла. Затем порцию фоточувствительного состава запрессовывали поверх стекла при давлении 500 ат. Далее, в зависимости от длины колпачка, запрессовывали в несколько приёмов ВВ, обеспечивающее переход горения в детонацию. Снаряженный таким образом стальной колпачок помещали в гильзу КД №8 с основным зарядом, состоящим из пентаэритритатетранитрата (ТЭНа) или циклотриметилентринитрамина (гексогена).

В качестве источника лазерного излучения использовался многомодовый лазер с волоконным выводом излучения мощностью до 10 Вт и длиной волны 0,915 мкм. Диаметр оптического волокна составлял 100 мкм. В подготовленный для испытаний ОКД помещали пластиковый коннектор с направляющей стеклянной трубкой.

Для фиксации процесса ПГД эксперименты проводили на пластине – свидетеле. Пластинки изготавливались из различных материалов: свинец,

медь и дюралюминий. Свинцовые пластины имели толщину 3 мм. Толщина медных пластины варьировались от 2 до 3 мм, дюралюминиевых – 2,5 мм.

Для определения времени задержки срабатывания ОКД была собрана установка, состоящая из: лазера с оптическим волокном 0.1 мм (0.2 мм в оболочке), который помещается в коннектор; генератора запускающих импульсов; стальной манометрической бомбы на 3 л с пьезодатчиком ударных волн 014МИ; осциллографа цифрового запоминающего двухканального USB АКИП-75242А и персонального компьютера.

При подаче импульса генератором одновременно включался лазер и запускалась запись на осциллографе. По разнице во времени начала излучения и сигнала датчика ударной волны определялась задержка срабатывания ОКД. После взрыва разбирали манометрическую бомбу и фиксировали пробитие свинцового свидетеля. На медных или дюралюминиевых пластинах-свидетелях измеряли расстояние перехода горения в детонацию.

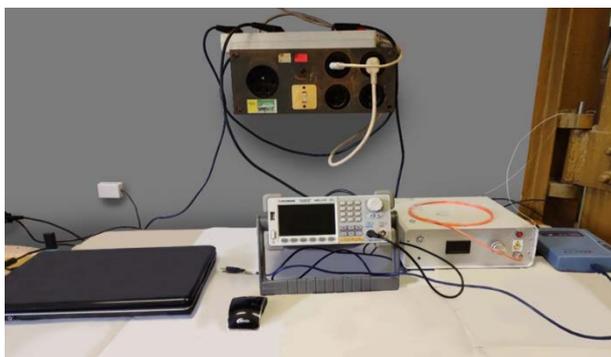


Рис. 3 Общий вид установки.



Рис. 4 ОКД с введенным оптическим волокном установлен в отверстие манометрической бомбы.

В первой серии испытаний ОКД были установлены времена задержек воспламенения фоточувствительных составов на основе CL-20. Помимо этого оценивалась удельная мощность $P_{уд}$ и энергия $E_{уд}$, вносимая лазерным излучением в слой фоточувствительного вещества. Как видно из Таблицы 1, времена задержки и надежность перехода горения в детонацию улучшаются с ростом удельной мощности. Удовлетворительные времена задержки взрыва менее 10 мс получаются уже при удельной мощности 400 Вт/см² и более. Но для надежности

срабатывания ОКД считаем необходимой $P_{уд} \geq 1000$ Вт/см².

Для ОКД с фоточувствительным составом К-6 + (0,5% n-Al) (см. Таблицу 1) наблюдаются аналогичные зависимости задержки взрыва и надежности ПГД от удельной мощности излучения, но величины времен задержек τ_3 заметно больше. Для ОКД на основе К-6 + (0,5% n-Al) порог удельной мощности, обеспечивающий нужное время задержки и надежность ПГД, тоже превышает $P_{уд} \geq 1000$ Вт/см².

Таблица. 2 Серия испытаний ОКД на фоточувствительном составе CL – 20 + (0,5% n-Al)

№ опыта	P, Вт	τ_3 , мс	$P_{уд}$, Вт/см ²	$E_{уд}$, Дж/см ²	Детонация/Отказ	Длина участка ПГД, мм	Средняя плотность заряда для ПГД (г/см ³)
1	1,68	7,77	401	3,1	+	9	1,56±0,01
2	1,68	8,71	435	3,8	-	Отказ	1,59±0,02
3	2,52	6,43	652	4,2	+	12	1,57±0,02
4	2,52	6,06	707	4,3	+	12	1,6±0,04
5	4,2	1,98	1179	2,3	+	25,3	1,61±0,02
6	4,2	5,77	1086	2,7	+	11	1,69±0,04

Таблица. 3 Серия испытаний ОКД на фоточувствительном составе К-6 + (0,5%n-Al)

№ опыта	P, Вт	τ_3 , мс	$P_{уд}$, Вт/см ²	$E_{уд}$, Дж/см ²	Детонация/Отказ	Длина участка ПГД, мм	Средняя плотность заряда для ПГД, (г/см ³)
1	0,84	39,95	256	10,3	+	8	1,52±0,16
2	1,68	12,61	435	5,5	-	Отказ	1,42±0,05
3	1,68	20,74	435	9	+	11	1,42±0,06
4	1,68	17,82	471	8,4	+	12	1,47±0,1
5	2,52	8,37	707	5,9	-	Отказ	1,45±0,02
6	4,2	5,01	1086	5,4	+	10	1,38±0,07



Рис. 5 Пробитие свинцовой пластины - свидетеля.



Рис. 6 Определение длины перехода горения в детонацию на медной пластине – свидетеле.

Необходимо отметить, что диаметр отверстия на свинцовой пластине – свидетеле (рис.5) больше чем внешний диаметр ОКД, что указывает на полную детонацию ОКД.

Если длину ПГД, полученную в опытах, сравнить с литературными источниками, то можно сделать вывод, что ПГД для CL-20 и К-6 как минимум вдвое меньше литературных для штатных ВВ, полученных в толстых оболочках [6], что позволит создать более простые по конструкции оптические капсюля – детонаторы.

Таким образом, в результате работы создана модель ОКД без ИВВ, максимально унифицированный по деталям с КД №8.

На данной модели проведены успешные испытания по лазерному воспламенению и ПГД для 2-х БВВ (CL-20 и К-6). Показана возможность использования CL-20 и К-6 в качестве первичных зарядов для ОКД при условии оптимизации ПГД по толщине оболочки, длине заряда и плотности запрессовки.

Опыты с ОКД позволили определить энергетические характеристики воспламенения CL-20+(0,5% n-Al) и К-6 + (0,5% n-Al) непрерывным ИК лазером, для К-6 исследование проведено впервые.

Список литературы

1. Xiangbo Ji, Wenzhi Qin, Xiaodong Li, Shensheng Zheng, Jianhua Zhou, Zongren Xin, Yong Li, Liang Wang. Initiation of CL-20 Doped with Aluminum

Nanoparticles by Using a Laser Pulse through an Optical Fiber // Propellants, Explosive, Pyrotechnics — 2018, Vol 43, № 12. — P.1210–1214.

2. Konovalov A.N., Yudin N.V., Kolesov V.I., Ulyanov V.A. Increasing the heating efficiency and ignition rate of certain secondary explosives with absorbing particles under continuous infrared laser // Combustion and Flame — 2019 — Vol.205 — P. 407-414.
3. Бачурин Л.В., Колесов В.И., Коновалов А.Н., Ульянов В.А., Юдин Н.В. Нагрев энергетических материалов непрерывным лазерным излучением ближнего ИК-диапазона // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54. — №. 4. — С. 84-95.
4. Munger, A.C. Thomas K.A., Kennedy J.E., Akinci A.A., Mallett H.L. Laser Detonator Development for Test-firing Applications. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545, USA, 2004.
5. Илюшин М.А., Котомин А.А., Душенок С.А., Ефанов В.В. Лазерное инициирование светочувствительных энергетических материалов, перспективных для систем пироматериалов космических аппаратов // Вестник НПО имени С.А. Лавочкина — 2017 — № 1 — С 43-51.
6. Беляев А. Ф., Боболев В.К., Коротков А.И., Сулимов А.А., Чуйко С.В. Переход горения конденсированных систем во взрыв. // М.:Наука,1973 — 292 с.

УДК 622.235.213.2

Гармашов А.С., Фролкина М.В., Михеев Д.И., Акинин Н.И.

НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ ЭКОТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ВВ

Гармашов Алексей Сергеевич, аспирант 2-го года обучения каф. ТСБ, garmashov@muctr.ru

Фролкина Мария Владимировна, магистрант 1-го года обучения каф. ТСБ

Михеев Денис Иголевич, ст. преподаватель каф. ТСБ

Акинин Николай Иванович, д.т.н., профессор, зав. каф. ТСБ

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Главная задача настоящей работы заключается в описании и анализе некоторых расчетных подходов к оценке экотоксичности газообразных продуктов взрыва, полученных путем взрывания аммиачно-селитренных взрывчатых веществ (ВВ).

Ключевые слова: газообразные продукты взрыва, промышленные взрывчатые вещества, состав продуктов взрыва, токсичность.

SOME APPROACHES TO EVALUATING ECOTOXICITY OF INDUSTRIAL EXPLOSIVES

Garmashov A.S., Frolkina M.V., Mikheev.D.I, Akinin N.I.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The main objective of this work is to describe and analyze some calculated approaches to assessing the ecotoxicity of gaseous explosion products obtained by blasting ammonium nitrate explosives.

В ходе ежегодной пресс-конференции главы государства, а именно «Послания Федеральному Собранию», президент Российской Федерации заявил, что, начиная с 2021 года, необходимо усиленно развивать исследования отечественных и зарубежных ученых по проблемам экологии [1].

Рассматривая крупные промышленные центры, необходимо выделить территории азиатской части России. Так как там находится основные месторождения полезных ископаемых, то экономически и логистически верным решением является расположение горно-обогатительных комбинатов (ГОК) вблизи мест добычи.

Как и отрасли энергетики, доля выбросов которых составляет 78,9% на 2017 год, так и остальная промышленность, исключая отрасли землепользования, изменений в землепользовании и лесного хозяйства (ЗИЗЛХ) являются потребителями природных ископаемых (каменный уголь, золотоносные руды и т.д.), добыча которых происходит с помощью промышленных взрывчатых веществ (ПВВ) [2].

Промышленные взрывчатые вещества (ПВВ) – взрывчатые вещества, используемые в мирных целях. При использовании взрывных зарядов для частичного разрушения горных пород различной крепости существует опасность травмирования, утраты здоровья или же смерти не только от механического действия взрыва, но и от токсичных газовых выбросов, полученных путем взрывного превращения ПВВ. Стоит отметить, что продукты взрыва (ПВ) оказывают прямое воздействие на атмосферный воздух, поверхностные (в случае расположения мест добычи вблизи рек и озер) и подземные воды, почвенный покров.

По данным Федеральной Службы по Экологическому, Технологическому и Атомному Надзору (ФСЭТАН, Ростехнадзор) количество ПВВ,

израсходованных организациями-потребителями в 2018 году составило 1.9 млн т (1.8 млн т в 2017 году) [3].

В настоящее время приняты различные организационно-технические мероприятия комплексного обеспечения безопасности работников от механического действия взрыва. Однако вопросам защиты человека и окружающей среды от токсичных газовых выбросов (продуктов взрыва) уделяется меньшее внимание. Полностью исключить применение взрывчатки, взрывное превращение которой ведет к образованию токсичных продуктов – невозможно.

Теоретически, при взрывании, в идеальных условиях, взрывчатое превращение ВВ с нулевым кислородным балансом (КБ) должно привести к образованию только конечных продуктов взрыва: углекислого газа (CO₂), воды (H₂O) в виде пара и азота (N₂). В практических, производственных условиях, применяют ВВ с КБ близким к нулю, с некоторыми отклонениями в положительную или отрицательную область. При КБ > 0 увеличивается эмиссия оксидов азота (NO_x), а при КБ < 0 – оксида углерода (CO) [4].

С 1930-х годов начались поиски универсальной методики, которая отражала бы в лабораторных условиях картину, похожую на промышленное проведение взрывных работ. Основная проблема при проведении лабораторных опытов — значительная разница в результатах опытов, в сравнении с результатами, полученными при взрывных работах в производственных условиях. Ученые выделяют основные факторы, влияющие на образование ПВ: степень смешения компонентов, плотность заряда ВВ, вид оболочки патрона, обводненность заряда, влияние окружающих заряд горных пород, величина зазоров в шпуре/скважине, размеры шпура/скважины, наличие забойки, и др. Другими словами – все

физические и физико-химические условия, присутствующие при проведении взрывных работ, влияют на образование ПВ [5-7].

Ведя речь о теоретических способах оценки газовой составляющей ПВ стоит отметить, что многими учеными были сделаны попытки разработки методик по расчету газообразных составов продуктов взрыва. Многие расчетные методики получили широкое распространение в расчетах индивидуальных (однокомпонентных) ВВ, и довольно хорошо согласовывались с результатами лабораторных испытаний. Основным алгоритмом, представленный в научных трудах, включал в себя предполагаемый расчет ПВ. Авторы принимали образование оксидов азота равным нулю, потому что для них стоит задача не в расчете состава ПВ, а в том, чтобы по составу ПВ составить уравнения для расчета теплоты взрыва, основываясь на ПВ. Так сказать, поступали от обратного [8].

Если же говорить о смесевых составах (многокомпонентных и гетерогенных ВВ), то результаты расчетов плохо согласовывались с экспериментальными данными. Главная сложность расчетов состоит в том, что невозможно точно определить истинный состав ПВ к моменту завершения процесса их расширения. Уравнение, связывающее формулу индивидуального или смесового ВВ с составом ПВ, называют уравнением реакции взрывчатого превращения. Это уравнение не даёт ни представления о большом количестве элементарных процессов, протекающих в зоне «химпика» детонационной волны (ДВ), ни точного состава ПВ, расширяющихся от состояния точки

Чепмена-Жуге, через подвижное равновесие на изоэнтропе до конечного состояния ПВ. Оно показывает конечный результат реакции превращения ВВ в ПВ [8]. Нельзя не отметить, что при расчете состава ПВ, в расчет вносятся довольно большие допущения. Дело в том, что продукты распада компонентов вступают во взаимодействие (вторичные реакции) в газовой фазе.

Задача работы заключалась в проведении количественного и качественного расчета составов ПВ для смесевых ВВ с дальнейшим анализом данных, с целью поиска новых расчетных подходов. Для реализации идеи мы использовали программные комплексы «Real» и «Shock and Detonation», разработанные учеными РХТУ им. Д.И. Менделеева [10,11], использовавшиеся ранее для оценки экотоксичности промышленных взрывчатых составов на основе энергоёмких компонентов утилизируемых боеприпасов [11,12]

Исходя из вышесказанного, нами была предпринята попытка получить расчетные данные, с максимальным приближением к литературным данным. В процессе расчета мы использовали вириальное уравнение состояния, наиболее подходящее под специфику расчетов. В таблицах 1 и 2 сведены результаты расчетов ПВ в сравнении с экспериментальными данными из [13].

Наибольшая корреляция с экспериментальными данными выявлена при температуре 2400 К для Аммонита 6-ЖВ и 3080 К для Игданита 5,5. В аналогичных расчетах в программе «Shock and Detonation», значения температуры составили 3254 К и 2143 К соответственно.

Таблица 1

Сводная таблица результатов расчета в программах «Real» и «Shock and Detonation», и экспериментальных данных [13].

Данные	ВВ	Количество, моль/кг				
		N _x O _y	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
Экспериментальные данные	Аммонит 6-ЖВ	0,1295	7,4777	0,1518	0,0536	0,0107
	Игданит 5,5	0,1696	2,0804	1,1830	0,4576	0,0893
Результаты расчета Real	Аммонит 6-ЖВ	0,0720	6,2663	0,2056	0,1212	0
	Игданит 5,5	0,3853	2,9577	0,9261	1,0990	0
Результаты расчета SD	Аммонит 6-ЖВ	0,0647	6,4700	0,0019	0,0010	0
	Игданит 5,5	0	3,8800	0,0007	0,0164	0,0001

Обращая внимание на отклонение результатов расчета от экспериментальных данных (таблица 2), необходимо отметить, что алгоритм расчета обеих программ основан на использовании вириального уравнения, однако, в некоторых случаях, результаты отличаются на несколько порядков. При сравнении количеств суммарных значений газообразных ПВ, большее отклонение от эксперимента наблюдается в результатах программы «Real». Если же акцентировать внимание на основных токсичных составляющих продуктов взрыва, то результаты расчета в «Shock and Detonation» отличаются от результатов, полученных в программе «Real», и экспериментальных данных, в несколько раз. Беря во

внимание последний столбец таблицы 2, можно заметить, что в результатах расчета обеих программ наблюдается отклонение не менее 32%. Суммарные количества оксидов азота и монооксида углерода в результатах расчета программы «Real» и экспериментом обладают минимальной разницей, однако при пересчете по методике [14] в условный монооксид углерода, в значениях наблюдается отклонение минимум в треть из-за того, что для пересчета концентраций оксидов азота в условный CO, коэффициент принимается равным 6,5, а у CO – 1. Этим и объясняется разброс данных, связанный с заниженными значениями NO в расчетах.

Таблица 2

Сравнение результатов расчета в программах «Real» и «Shock and Detonation», и экспериментальных данных [13].

Данные	ВВ	Сумма ПВ, моль/кг	$\Delta, \%$	Только N_xO_y и CO , моль/кг	$\Delta, \%$	В пересчете на условный CO , моль/кг	$\Delta, \%$
Экспериментальные данные	Аммонит 6-ЖВ	7,8232	-	0,2813	-	0,9933	-
	Игданит 5,5	3,9799	-	1,3527	-	2,2857	-
Результаты расчета Real	Аммонит 6-ЖВ	6,6651	-14,80	0,2776	-1,30	0,6735	-32,20
	Игданит 5,5	5,3682	-34,88	1,3115	-3,05	3,4308	+50,10
Результаты расчета SD	Аммонит 6-ЖВ	6,5376	-16,43	0,0666	-76,33	0,4224	-57,47
	Игданит 5,5	3,8972	-2,08	0,0007	-99,95	0,0007	-99,97

На сегодняшний день отсутствуют адекватные расчетные методы определения состава газообразных ПВ, а реализация экспериментального анализа ПВ с минимальными финансовыми затратами – невозможна. Рассматривая данный расчетный способ оценки экотоксичности ПВ, говорить о его применимости достаточно сложно, так как любые методы расчетов или прогнозирования, требуют доработки для учета практических наблюдений. Например, для ВВ на основе аммиачной селитры, на практике, наблюдаются большие концентрации оксидов азота в ПВ, даже при нулевом или близком к нулевому кислородному балансу, нежели в лабораторных условиях. Это объясняется неполнотой проходящих реакций из-за различных условий взрывания [4].

Список литературы

1. Государственный интернет-портал «Официальные сетевые ресурсы Президента России» (<http://kremlin.ru/events/president/news/62582>) [электронный ресурс, дата обращения: 15.02.2020].
2. Национальный доклад о кадастре антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов, не регулируемых Монреальским протоколом, за 1990–2018 годы / Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет), Часть 1 изд. Москва: 2020.
3. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2018 году / Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору / Москва: 2019.
4. Промышленные взрывчатые вещества / Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романов А.И. / М.: «Недра», 1988. – С. 26-62.
5. Ядовитые газы при подземных взрывных работах / Б.Д. Росси. / М.: Недра, 1966. – С. 12-60.
6. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания / З.Г. Поздников, Б.Д. Росси. - Изд. 2, перераб. и доп. / М.: «Недра», 1977.
7. Взрывное дело. Сборник 68/25. Борьба с ядовитыми газами при взрывных работах и новые методы испытаний промышленных ВВ / М.: "Недра", 1970. – С. 8-23.
8. Физика взрыва / Под. Ред. Л.П. Орленко. – Изд. 3-е, переработанное. – В 2т. Т.1. / М.: «ФИЗМАТЛИТ», 2002. – С. 123-131.
9. Белов Г.В. «REAL Программный комплекс для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления» // Москва 1983-2007 - 23 с.
10. A.I. Sumin, V.N. Gamezo, B.N. Kondrikov, R.V. Raikova. Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package. Trans. Of the 11-th (Int.) Detonation Symp., Snowmass, Colorado, USA. August 31-September 4, 1998, Bookcomp, Ampersand, 2000.
11. Анников В.Э., Акинин Н.И., Михеев Д.И., Ротенберг Е.В. Оценка экологической безопасности при утилизации артиллерийских боеприпасов // Взрывное дело. -№111/68. - 2014. - с. 275-282.
12. Акинин Н. И., Анников В. Э., Михеев Д. И., Трунин В. В. Разработка пороховых водно-гелевых составов пониженной экотоксичности // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2018. - № 2. - С. 81–88.
13. Доманов В.П., Варнаков Ю.В., Батраков Д.Н., Плешаков К.А., Варнаков К.Ю. Исследования газовой вредности взрывчатых веществ, предназначенных для формирования скважинных зарядов // Вестник Научного центра 2012. - №2. – С.51-56.
14. Постановление Госгортехнадзора РФ "Об утверждении "Правил безопасности в угольных шахтах" от 05.06.2003 N 50 (ред. от 20.12.2010) // Российская газета

УДК 662.352:662.311.11

Глушко А.Н., Сизов В.А., Денисюк А.П.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОРОХОВ

Глушко Алексей Николаевич, студент пятого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: 167311@gmail.com;

Сизов Владимир Александрович, к.т.н., 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

Исследовано влияние полипропилена (ПП) и поливинилового спирта (ПВС) на температуру и скорость горения двух порохов с температурой горения 2086 и 1800 К. Показано, что даже при небольшом количестве указанных добавок (5-10%) температура над поверхностью горения превышает на ~ 100 – 230 К температуру базовых порохов, которая затем снижается за счет протекания эндотермической реакции углерода с CO₂ и H₂O, до температуры на 100 – 150 К выше расчетной. Указанные добавки почти не изменяют скорость горения базовых образцов.

Ключевые слова: баллистический порох, охлаждающие добавки, температура горения.

COMBUSTION PATTERNS OF LOW-TEMPERATURE DOUBLE-BASE PROPELLANTS

Glushko A.N., Sizov V.A., Denisyuk A.P.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of polypropylene and polyvinyl alcohol on the temperature and burning rate of two propellants with a combustion temperature of 2086 and 1800 K was studied. It was shown that even with a small amount of these additives (5-10%) the temperature above the combustion surface exceeds the temperature of the base propellant by ~ 100 - 230 K, which then decreases due to the endothermic reaction of carbon with CO₂ and H₂O, to a temperature of 100 - 150 K higher than the calculated one. These additives almost do not change the burning rate.

Key words: double-base propellant, cooling additives, combustion temperature.

Низкокалорийные (низкотемпературные) пороха, имеющие калорийность ($Q_{ж}$) 2700-3300 кДж/кг, используются для зарядов к орудиям больших калибров, для снижения разгара (эрозии) внутренней поверхности ствола, которая находится в прямой зависимости от температуры и давления выстрела, а также в газогенераторах для создания рабочего тела для различных целей: например, для минометного старта ракеты, при котором она выбрасывается из пусковой установки за счет давления, создаваемого в замкнутом объеме пороховым аккумулятором давления (ПАД), расположенным вне ракеты, а также для вытеснения пожаротушащих составов и др. К заряду ПАД предъявляется ограничение по температуре горения, которая для различных систем составляет 1300 – 1700 К. Кроме того, имеется необходимость регулирования скорости горения топлив, используемых в ПАД.

Одним из путей снижения температуры горения порохов является введения в их состав «охлаждающих» добавок, например, дополнительных пластификаторов (динитротолуола (ДНТ), дибутилфталата (ДФФ)) или твердых органических

порошков. На разложение указанных компонентов требуются затраты тепла, что снижает температуру и скорость горения, при этом часто требуется вводить эти компоненты в повышенном (до 20 – 25%) количестве [1, 4, 5]. Это может привести к неполноте горения, в том числе, к образованию сажи в продуктах горения, ухудшению технологических и механических свойств порохов.

Целью настоящей работы является найти возможности устранения указанных недостатков. Для этого при компоновке базового состава использовали низкокалорийные пластификаторы без дополнительных охлаждающих пластификаторов (ДНТ, ДБФ), что позволяет значительно уменьшить количество порошкообразных органических добавок в составе топлива и снизить возможности образования сажи в продуктах горения. В качестве таких пластификаторов выбран динитрат триэтиленгликоля (ДНТЭГ) или его смесь с динитратом диэтиленгликоля (ДНДЭГ). С учетом получения порохов, которые удовлетворяли бы требованиям по механическим и технологическим характеристикам, были предложены два базовых образца пороха.

Таблица 1 – Состав базовых порохов

Порох	Компоненты, %					T _{расч} , К при 4 МПа
	Коллоксилин	ДНДЭГ	ДНТЭГ	Централит №2	Инд. масло	
1	59	11,7	27,3	1	1	2086
2	59	–	39	1	1	1800

Для снижения температуры горения в состав порохов сверх 100% вводились различные охлаждающие добавки: полипропилен (ПП) и поливиниловый спирт (ПВС), дибутилфталат (ДФБ). Для проведения эксперимента по определению реальной температуры горения брали образцы, содержащие не более 10% охлаждающих добавок.

Скорость горения определяли в приборе постоянного давления в среде азота. Эффективность действия добавок оценивалась величиной $Z = U_{\text{доб}}/U_0$, где $U_{\text{доб}}$ – скорость горения пороха с добавкой, U_0 – скорость горения состава без добавок (табл. 2). Термодинамические расчеты температуры горения проводились в программе "REAL" [2].

Таблица 2 – Характеристики исследованных образцов

Состав №1	Добавка	$T_{\text{расч}}$, К при 4 МПа	$\Delta T (Z_T)$	Закон скорости горения $U=Vr^v$		U_4 , мм/с	Z_4
				V	$v (\Delta p \text{ 2-15 МПа})$		
Состав №1	Без добавок	2086	–	1,17	0,83	3,7	–
	5,5% ПП	1590	496 (~0,7)	1,03	0,84	3,3	0,9
	10% ПВС	1584	502 (~0,7)	0,94	0,91	3,3	0,9
	15 %ПВС	1325	795 (~0,6)	–	–	–	–
Состав №2	Без добавок	1800	–	0,91	0,81	2,8	–
	2,6% ПП	1590	206 (~0,9)	0,91	0,79	2,7	~1
	4,5% ПВС	1580	220 (~0,9)	0,95	0,8	2,9	1
	10% ПВС	1542	258 (~0,8)	–	–	–	–
	3,5% ДБФ	1635	165 (0,9)	0,86	0,8	2,6	0,9
	3,5%ДБФ + 1,3% СН	1605	195 (~0,9)	1,5	0,7	4,0	~1,5

Из таблицы 2 видно, что ПП является более эффективной добавкой, чем ПВС. Так, для снижения температуры состава №1 ~ на 500 К достаточно 5,5% ПП, а ПВС – 10%. Аналогичные результаты получены и для состава №2, ПП снижает температуру ~ на 200 К в количестве 2,6%, а ПВС – в количестве 4,5%. С помощью ПВС значительно снизить температуру (до 1325 К) можно только при его повышенном (15%) количестве. 3,5% ДБФ с 1,3% катализатора снижают температуру ~ на 200 К, а ПП в количестве 2,6%, таким образом, наибольшей способностью снижать температуру горения обладает ПП. Отметим также, что ввод небольшого кол-ва добавок очень слабо влияет на скорость

горения, которая изменяется ~ на 10%. Состав, содержащий ДБФ, хорошо катализируется, и при небольшом количестве катализатора скорость возрастает в 1,5 раза

Измерение температуры горения проводилось с помощью толстых (толщина термодпары (S_{T-p}) ~ 25 мкм) вольфрам-ренийевых термодпар (рис. 1-2). При выбранном давлении проводилось до 5 параллельных опытов для каждого образца. Особенностью профиля температуры в волне горения данных порохов является то, что на небольшом (0,8 – 1,0 мм) расстоянии от поверхности горения температура значительно превышает расчетное значение.

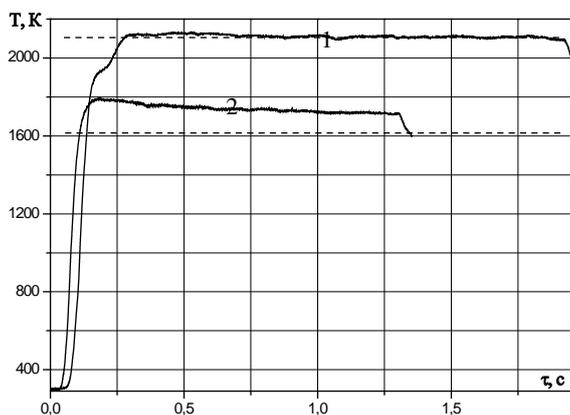


Рисунок 1 - Температура горения состава №1 при давлении 4 МПа: 1 – без добавок; 2 – с 10%ПВС ($S_{T-p} \approx 25$ мкм)

Так, для образцов №1 (рис. 1) превышение составляет 200-250 К, для образца №2 (рис. 2) экспериментальная температура превышает расчетную на 80-100 К (табл. 3), достигая пика на расстоянии 1,5 – 2,0 мм, после чего температура падает и выходит на плато, стремясь к термодинамической. Характер температурной кривой для катализированного состава сопоставим с катализированными низкокалорийными составами в работе [6].

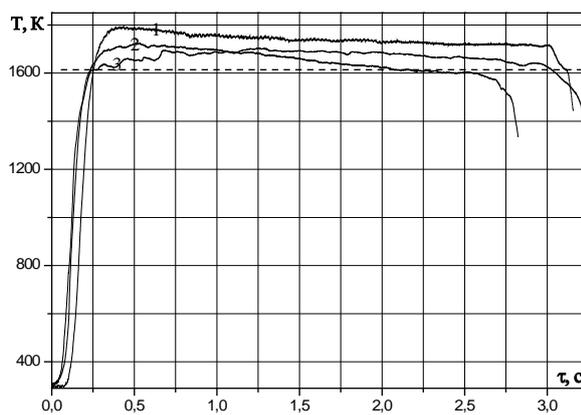


Рисунок 2 - Температура горения состава №2 при давлении 4 МПа: 1 – без добавок; 2 – 3,5%ДБФ + 1,3% СН; 3 – 2,6%ПП; ($S_{T-p} \approx 25$ мкм)

Превышение экспериментальной температуры над расчетной связано с наличием в продуктах горения порохов достаточно большого количества сажи, образовавшейся при разложении охлаждающих добавок в газовой зоне, которая не успела эндотермически прореагировать с CO_2 и H_2O , получившимися при сгорании НЦ, ДНДЭГ и ДНТЭГ (стоит отметить, что в их продуктах горения сажа отсутствует):

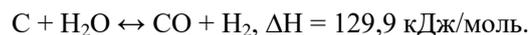


Таблица 3 – Средние значения температуры горения при давлении 4 МПа

Состав №1	Добавка	$T_{расч}$, К	T_{max} , К	$T_{эксп}$, К	$\Delta T = T_{эксп} - T_{расч}$
		без добавок	2086	2086	2086
	5,5% ПП	1590	1820	1740	150
	10% ПВС	1584	1784	1700	116
Состав №2	без добавок	1800	1800	1720	-80
	2,6% ПП	1590	1700	1670	80
	4,5% ПВС	1580	1615	1600	20
	3,5% ДБФ	1635	1661	1646	11
	3,5% ДБФ + 1,3% СН	1605	1697	1590	-15

Из таблицы 3 следует, что для базового состава №1 экспериментальная температура не отличается от расчетной. Напротив, для образцов пороха №1 с охлаждающими добавками температура непосредственно в газовой зоне над поверхностью горения превышает расчетную на 230 К (для образца с ПП) и на 200 К (для образца с ПВС), после этого реакционная температура несколько снижается в результате прохождения эндотермической реакции углерода с CO_2 и H_2O , но не достигает термодинамического значения (отличие на 150 и 116 К). Для базового пороха №2 экспериментальная температура меньше расчетной на 80 К, а для образцов с добавками T_{max} превышает расчетную температуру в меньшей степени (на 30-100 К), чем

для образца №1. Конечная температура продуктов горения почти не отличается от расчетной (кроме образца с ПП).

Измерение профиля температуры в волне горения образцов состава №2 с ДБФ и с катализатором проводили по методике [3] с помощью тонких (3-5 мкм) вольфрам-рениевых термодатчиков. В таблице 4 отмечали характерные температуры и ширину различных зон: l_1 – ширина прогреваемого слоя к-фазы, на которой разогрев падает в e раз; T_d и l_d – температура в пародымогазовой зоне и ее протяженность; ϕ – градиент температуры; T_{max} – максимальная температура в газовой зоне; l_{max} – расстояние от $T_{п}$ до T_{max} .

Таблица 4 - Параметры волны горения состава №2 при 4 МПа ($S_{т-р} \sim 3-5$ мкм)

Добавка	U, мм/с	T^*		$T_{п}$, К	$\phi \cdot 10^{-4}$, К/см	T_d		T_{max}		$a^* \cdot 10^3$ см ² /с
		К	l_1 , мм			К	l_d , мм	К	l_{max} , мм	
3,5% ДБФ	2,6	420	0,093	635	2,30	1123	0,207	1665	3,08	1,9
3,5% ДБФ + 1,3% СН	4,0	422	0,053	645	6,26	1245	0,098	1650	0,93	1,4

Введение катализатора практически не влияет на $T_{п}$. При этом \sim в 3 раза возрастает температурный градиент. Толщина прогреваемого слоя катализированного состава уменьшается \sim в 2 раза. Температура пародымогазовой зоны для состава с катализатором и без него различаются (\sim на 120 К). Ширина пародымогазовой зоны для образца с катализатором в 2 раза меньше чем для образца без него, а термодинамическая температура горения достигается \sim в 3 раза быстрее (на более коротком расстоянии от поверхности).

На основании полученных результатов можно заключить, что лучшим из исследованных составов является образец, не содержащий порошкообразные наполнители, который имеет наименьшую температуру горения, равную расчетной.

Список литературы

- Е Зо Тве, Денисюк А.П., Особенности профиля температуры в волне горения низкокалорийных порохов // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 41. № 2. – С. 66-73.
- Белов Г.В., Программный комплекс "REAL" для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления. Версия 3.5 – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2003.
- Зенин А.А., Процессы в зонах горения баллистических порохов // Физические процессы при горении и взрыве, – М.: Атомиздат. 1980 – С. 68-105.
- Сизов В.А., Е Зо Тве, Денисюк А.П., Горение порохов на основе динитрата диэтиленгликоля // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 3 (143). – С. 14-20.
- Е Зо Тве, Денисюк А.П. Механизм горения порохов на основе динитрата диэтиленгликоля // Вестник казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №22. – С 92-97.
- Зар Ни Аунг, Денисюк А.П., Сизов В.А., Крутилин А.В., Влияние катализаторов на экспериментальную температуру горения низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. №10 (206). – С. 112-114.

УДК 662.352:662.311.11

Готфрид С.Д., Михалёв Д.Б., Сизов В.А.

РАЗРАБОТКА ФЕЙЕРВЕРОЧНЫХ СОСТАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ ОТТЕНКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Готфрид Софья Дмитриевна, студентка пятого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: sonyagotfrid@list.ru

Михалёв Дмитрий Борисович, старший преподаватель кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Сизов Владимир Александрович, к.т.н., ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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

Исследованы светотехнические характеристики термопластичных пиротехнических композиций синего и зеленого огня и возможность получения промежуточных оттенков пламен путем смешения данных композиций. Спектр излучения состава синего огня не зависит от природы цветообразующего компонента, а связан с образованием монохлорида меди в продуктах горения. Установлено, что в спектре излучения композиции, полученной путем смешения, присутствуют излучения, соответствующие только спектрам излучения исходных составов. Получение различных оттенков цветов пламени, лежащих на линии, соединяющей точки цветности синего и зеленого огней на диаграмме цветности, возможно путем смешения исходных составов.

Ключевые слова: пиротехнические композиции, цветное пламя, спектр излучения, чистота цвета, длина волны.

DEVELOPMENT OF FIREWORKS COMPOSITIONS OF TRANSITION SHADES OF EMITTING

Gotfrid S.D., Mikhalev D.B., Sizov V.A.

Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The lighting characteristics of thermoplastic pyrotechnic compositions of blue and green fire and the possibility of obtaining intermediate shades of flame by mixing these compositions are studied. The emission spectrum of the blue fire composition doesn't depend on the nature of the color-forming component, but is associated with copper monochloride formation in the combustion products. It was established that there are emission corresponding only to the emission spectrum of the initial compositions in the mixed compositions emission spectrum. Obtaining different color shades of flame lying on the line connecting the color points of the blue and green lights on the color diagram, is possible by mixing the original compositions.

Keywords: pyrotechnic compositions, color flame, emission spectrum, color cleanness, wavelength.

Долгие годы приоритет в области разработок пиротехнических средств был отдан главным образом разработкам военного назначения: сигнальные огни, осветительные, дымовые составы и т.д. Вопросам разработки пиротехнических составов для использования в фейерверочных изделиях развлекательного назначения внимания практически не уделялось. Основными цветами, используемыми в фейерверочных изделиях, в основном оставались составы красного, зеленого, и желтого сигнальных огней [1]. В настоящее время применению пиротехники в развлекательных целях уделяется все больше внимания. Для повышения зрелищности пиротехнических представлений необходимо иметь широкую гамму различных пиротехнических эффектов, что влечет за собой разработку новых пиротехнических составов: искрофорсовых, звуковых, составов цветного дыма, цветных огней переходных оттенков [2].

В [3, 4] показана система описания цвета в технике с использованием модели CIE XYZ, которая была принята на восьмой сессии Всемирной Комиссии по Освещению в 1931 году (*International Commission on Illumination*). Данный стандарт основан на описании цвета с помощью триады из

красного ($\lambda = 700$ нм), зеленого ($\lambda = 546,1$ нм) и синего ($\lambda = 435,1$ нм) излучений (RGB), с последующей возможностью пересчета цвета из системы трехмерных координат XYZ в двухмерную систему: координаты цветности x и y , или в эквивалентную длину волны λ и чистоту цвета P . Система цветности RGB также применяется и при описании цвета излучения пламени, возникающего при горении пиротехнических составов. Наиболее интенсивную окраску цвета пламени пиротехнического состава придают монохлориды щелочноземельных металлов, меди и некоторых других элементов, которые должны образовываться в продуктах при горении пиротехнического состава [4]. Следовательно, состав пиротехнической композиции должен содержать, как элементы, обеспечивающие окраску пламени, так и хлорсодержащие компоненты.

Целью данной работы является изучение возможности получения пиротехнических пламен переходных цветов путем смешения пиротехнических составов, имеющих различные спектры излучения. Объектами исследования были выбраны термопластичные пиротехнические

композиции синего, зеленого огня [5, 6] и их смеси, изготавливаемые с помощью процесса вальцевания и метода проходного прессования.

Синий цветопаменный состав (СЦ) содержит: окислитель - перхлорат аммония (ПХА), связующее – коллоксилин (НЦ), пластифицированный дибутилфталатом (ДБФ) и технологические добавки. В качестве цветопаменной добавки использовали оксид или основной карбонат меди. В зеленый цветопаменный состав (ЗЦ) входят: окислитель – бариевая селитра, которая в данном составе также является и цветообразующей добавкой, связующее-

сополимер поливинилхлорид с винилацетатом (ВА-15), пластифицированный ДБФ, металлическое горючее - сплав алюминия с магнием ПАМ-4 и технологические добавки. Определение спектра излучения пламени пиротехнического состава и его светотехнических показателей - значений эквивалентной длины волны (λ) и чистоты цвета (Р), координаты цветности x и y, проводили с помощью спектрометра MR350N+.

На рис. 1 и 2 представлены спектры излучения исходных составов синего и зеленого огня.

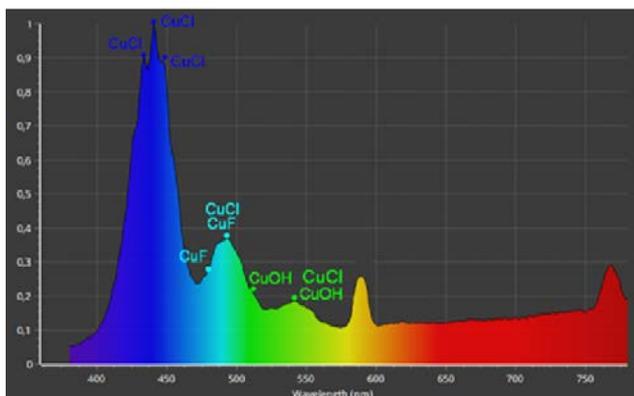


Рисунок 1 – Спектр излучения пиротехнического состава синего огня

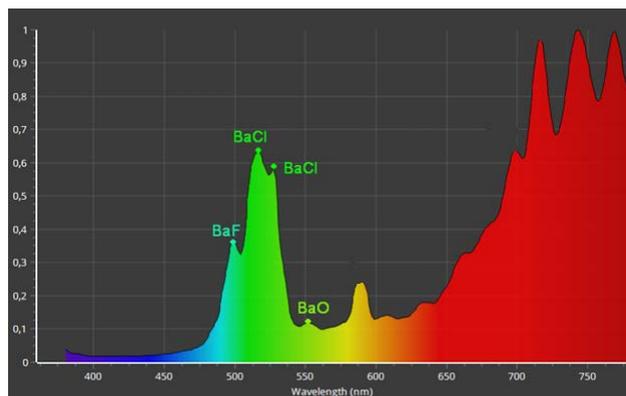


Рисунок 2 – Спектр излучения пиротехнического состава зеленого огня

В видимой области спектра излучение, с цветообразующей добавкой CuO, имеет сложный характер и состоит из ряда пиков (рис. 1). Наиболее интенсивное излучение находится в сине-зеленой области спектра в интервале λ от 412 до 541 нм, с максимальными по интенсивности излучения пиками в синей области, в интервале λ от 433 до 449 нм, принадлежащих излучению монохлорида меди. Кроме основных пиков в спектре также присутствуют пики таких соединений как фторид, оксид и гидроксид меди. По интенсивности излучения они в несколько раз меньше интенсивности излучения монохлорида меди, но, из-за особенностей восприятия цвета человеческим глазом [2, 4], ухудшают чистоту цвета пламени и смещают эквивалентную длину волны в область желтого излучения. Замена в составе CuO на основной карбонат меди не привела к значительным изменениям в спектре излучения (рис.3).

Спектры практически идентичны. Наблюдается только уменьшение пика в области, близкой к инфракрасному излучению, с длиной волны 770 нм, что практически не оказывает влияния на λ и Р, что связано с низкой чувствительностью человеческого глаза к электромагнитному излучению вблизи инфракрасной области [2, 4]. Светотехнические характеристики составов приведены в таблице 1. Установлено, что спектр излучения составов синего огня не зависит от природы цветообразующего компонента, а связан только с образованием монохлорида меди в продуктах горения состава.

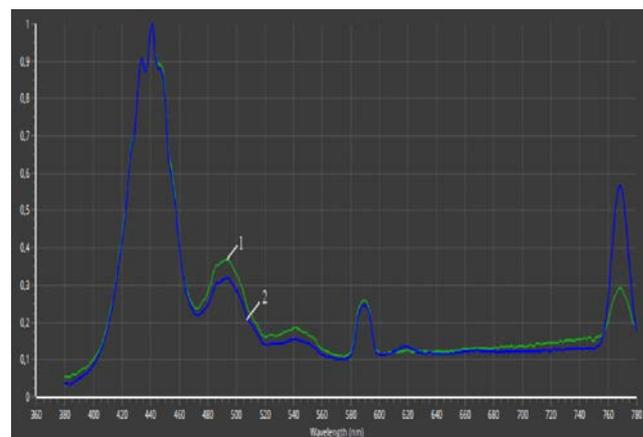


Рисунок 3 – Спектр излучения состава синего огня с различными цветообразующими добавками:
1- CuO; 2 - $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

Спектр излучения состава ЗЦ представлен на рис. 2. Он имеет ряд пиков в зеленой области спектра с длиной волны 507 – 532 нм, принадлежащих BaCl. Также имеются пики вблизи инфракрасной области (> 740 нм), которые, как и в случае СЦ, не оказывают значительного влияния на λ и Р (табл. 1).

В работе были исследованы светотехнические характеристики смесевых составов (рис. 4, табл. 2), полученных путем смешения, из исходных составов СЦ и ЗЦ, взятых в соотношениях: 80/20, 50/50, 20/80, соответственно

Таблица 1. Светотехнические характеристики составов синего и зеленого огня.

Светотехнические параметры	Цвет пламени		
	Синий		Зеленый
	CuO	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	Ba(NO ₃) ₂
x	0,232	0,231	0,331
y	0,170	0,181	0,526
λ, нм	460	465	554
P, %	53,7	52,0	58,1

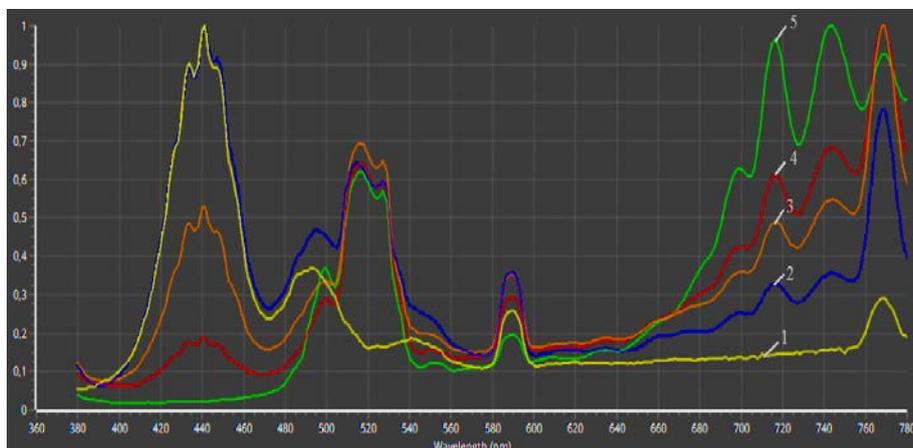


Рисунок 4 – Спектр излучения смесевых составов (СЦ/ЗЦ): 1 - 100/0; 2 - 80/20; 3 - 50/50; 4 - 20/80; 5 - 0/100

Таблица 2. Светотехнические характеристики смесевых составов

Светотехнические параметры	Соотношение составов: СЦ/ЗЦ				
	100/0	80/20	50/50	20/80	0/100
x	0,231	0,234	0,274	0,315	0,331
y	0,181	0,251	0,334	0,425	0,526
λ, нм	465	480	492	543	554
P, %	52,0	41,1	19,9	22,7	58,1

Анализ спектров излучений смесевых составов показал, что в них присутствуют излучения, соответствующие только спектрам излучения исходных составов СЦ и ЗЦ (рис. 4). Следует отметить, что одновременное образование в продуктах горения монохлоридов меди и бария является несколько неожиданным, т.к. по данным [4] образование данных соединений происходит при различных температурах, и механизм параллельного их образования в процессе горения пока не ясен. Зависимость эквивалентной длины волны, от соотношения исходных составов, носит линейный характер. Данный факт позволяет получать составы любых оттенков, с заданным спектром излучения, лежащих на этой линии, путем смешения исходных составов.

Список литературы

1. Шидловский А. А. Основы пиротехники / А. А. Шидловский – Москва: «Машиностроение», 1973. – 280 с.
2. Мельников В. Э. Современная пиротехника / В. Э. Мельников – Москва. 2014. – 480 с.
3. Jason I. S. Colorimetry: understanding the CIE system / I. S. Jason – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 453 с.
4. Характеристики цветного пиротехнического пламени. / Батурова Г.С [и др.] – Казань: КНИТУ. 2012. – 126 с.
5. Rusin D.L., Voevodsky S.J., Mihalev D.B., Batarina E.T. Research of a complex of characteristics of the firework and spark-forcing composites made by through passage pressing // New Trends in Research of Energetic Materials. - Pardubice. - 2014. -Vol. 2. – pp. 937 – 944.
6. Д.Л. Русин, Д.Б. Михалев, М.П. Евланов Исследование и оптимизация комплекса характеристик фейерверочных пиротехнических композитов, перерабатываемых проходным прессованием // Успехи в специальной химии и химической технологии: Труды Всеросс. Научно-технич. конф., посвященной 75-летию основания Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева, – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. – С. 500-505.

УДК 662.311.11

Бажанов Д.А., Гулаков М.Ю., Соколов В.В., Денисюк А.П.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Гулаков М.Ю., аспирант, ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений
e-mail: gulakovmu@muctr.ru;

Денисюк А.П., д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Соколов В.В., учебный мастер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Бажанов Д.А., 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 катализаторов как в индивидуальном виде, так и в сочетании с углеродными нанотрубками и сажей, на скорость горения баллиститного топлива с высоким содержанием (70%) нитрата аммония. Показано, что катализаторы эффективнее действуют совместно с углеродными нанотрубками, чем с сажей. Исследовано влияние содержания компонентов комбинированных катализаторов на эффективность их действия. Найдены оптимальные соотношения между компонентами комбинированных катализаторов. Показано, что эффективность действия катализаторов с УНТ, выше, чем с сажей и зависит от соотношения.

Ключевые слова: скорость горения, углеродные нанотрубки, катализаторы горения

STUDY OF BEHAVIOR OF COMBUSTION OF AMMONIUM NITRATE BASED PROPELLANT

Baganov D.A., Gulakov M.Yu., Sokolov V.V., Denisuk A.P.

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

The effect of catalysts both individually and in combination with carbon nanotubes and soot on the burning rate of double-base propellants with a high content (70%) of ammonium nitrate was studied. It has been shown that catalysts act more effectively in conjunction with carbon nanotubes than with soot. The effect of the content of the components of combined catalysts on the effectiveness of their action is investigated. The optimal ratios between the components of the combined catalysts are found. It was shown that the effectiveness of the catalysts with CNTs is higher than with soot and depends on the ratio.

Key words: burning rate, carbon nanotubes, burning rate catalysts

Пороха и твердые ракетные топлива, используемые в мирных целях, например, в газогенераторах, должны соответствовать ряду требований: быть безопасными в обращении и иметь низкую стоимость, не иметь в составе продуктов горения твердых остатков, экологически опасных и взрывоопасных газов (СО, НСl и др.), устойчиво гореть при относительно низком давлении с различной скоростью. Этим требованиям могут отвечать топлива баллиститного типа с высоким (до ~ 70%) содержанием нитрата аммония (НА). Они имеют достаточно высокие энергетические характеристики, и регулируемую скорость горения с помощью комбинированных катализаторов горения (карбонат никеля, бихромат калия и сажа). В [3, 4] показано, что для баллиститных топлив без НА катализаторы в сочетании углеродными нанотрубками (УНТ) более эффективны, чем с сажей. Поэтому представлялось важным в практическом и научном плане изучить влияние катализаторов горения в сочетании с УНТ на закономерности горения топлива с НА. Это и явилось целью работы.

В качестве баллиститного топлива, в которое вводили НА, был выбран низкокалорийный состав, имеющий высокое (1,8/1) соотношение пластификатора к нитроцеллюлозе, что позволило вводить в топливо большое количество НА. В

качестве пластификатора использовалась смесь динитрат диэтиленгликоля с динитротолуолом и дибутилфталатом. Соотношение НА к баллиститной основе-связующему – 70:30. В качестве катализаторов были использовались салицилат никеля (СН) и бихромат калия (БХК), а также углеродные нанотрубки марки Таунит-М(Т-М). Для обеспечения высоких технологических характеристик в топливо вводилось 1,5% политетрафторэтилена (ф-4) сверх 100%. Образцы изготавливались следующим образом. В подсушенную пороховую массу вводились НА и катализаторы и после ее вальцевания, методом проходного прессования получали заряды. Скорость горения составов определялась методом угловых точек в приборе постоянного давления на образцах диаметром 6 мм и высотой 15 мм в атмосфере азота. Точность определения данного метода $\pm 2\%$. Эффективность действия катализатора оценивались величиной $Z=U_k/U_0$, где U_k/U_0 – отношение скоростей горения катализированного состава к некатализированному, и влиянием на параметр v в зависимости $U(P)$.

В первой серии опытов исследовано влияние катализаторов на скорость горения топлив в индивидуальном виде и совместно с углеродными нанотрубками. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры горения составов с различными катализаторами

Катализатор	Закон горения $U=Vr^v$ (в диапазоне давления ΔP , МПа)			U_2 , мм/с	Z_2	U_{18} , мм/с	Z_{18}
	V	v	ΔP , МПа				
Без добавок	0,96	0,83	2-20	1,7	-	10,6	-
3% СН	1,09	0,83	2-20	1,9	1,1	12,0	1,1
3% БХК	1,2	0,78	2-20	2,1	1,2	11,4	1,1
3% Т-М	1,97	0,72	2-20	3,2	1,9	15,8	1,5
2% БХК + 1% Т-М	2,52	0,73	2-14	4,2	2,4	18,7	1,8
	7,62	0,31	14-20				
1,5% БХК + 1,5% Т-М	3,20	0,68	2-13	5,0	2,9	21,0	2,0
	5,26	0,48	13-20				
1% БХК + 2% Т-М	2,99	0,71	2-20	4,9	2,9	23,3	2,2
1,5% СН + 3% Т-М	1,74	0,79	2-20	3,0	1,8	17,1	1,6
2,25% СН + 2,25% Т-М	1,62	0,84	2-20	2,9	1,7	18,4	1,7
3% СН + 1,5% Т-М	1,95	0,88	2-7	3,6	2,1	19,5	1,8

Как видно из таблицы 1, в индивидуальном виде катализаторы СН и БХК слабо (~ 10%) влияют на скорость горения топлива. Однако, Таунит-М увеличил скорость горения в 1,9 и 1,5 раза при 2 и 18 МПа, соответственно. Возможно, это происходит за счет взаимодействия мелкодисперсных частиц УНТ непосредственно с расплавленным НА. Наибольшей эффективностью обладают катализаторы совместно с УНТ, особенно сочетание БХК и Т-М в соотношении 1:2. Влияние всех добавок уменьшается с ростом давления, что снижает значение v . Это важный момент, так как понижает значение v в законе $U=Vr^v$ обеспечивает стабильность работы ракетного двигателя и газогенератора.

Во второй серии опытов было исследовано совместное влияние бихромата калия и салицилата

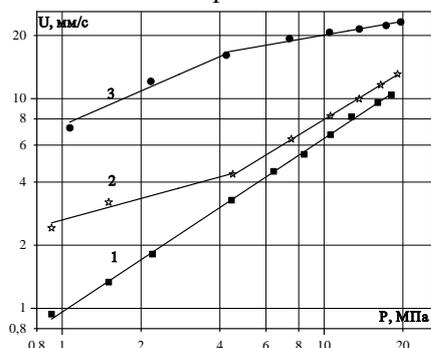


Рис. 1. Влияние Т-М на эффективность комбинированного катализатора: 1 – без добавок; 2 – 3% СН + 1,5% БХК; 3 – 3% СН + 1,5% БХК + 1,5% Т-М

никеля, а также их сочетание с углеродными нанотрубками. Результаты представлены на рисунках 1, 2 и в таблице 2. Как видно, совместное влияние СН и БХК увеличивает скорость горения в 2 раза при 2 МПа, что незначительно больше, чем их индивидуальное влияние. Однако, при давлении до 4 МПа, происходит значительное снижение зависимости $U(P)$ – величины v до 0,34. Эффект значительно усиливается при добавлении в комбинированный катализатор углеродных нанотрубок: скорость горения увеличивается в 7,3 раза. Подобные эффекты крайне редко встречаются при катализе горения топлив.

Целью третьей серии опытов было сравнение влияния сажи и УНТ на скорость горения катализированных топлив.

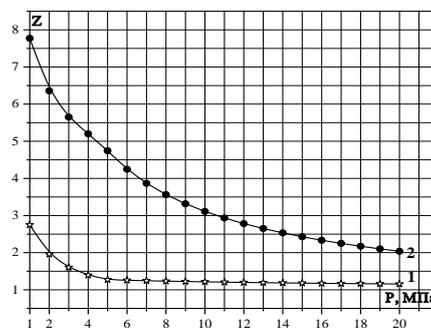


Рис. 2. Эффективность действия «тройного» катализатора по сравнению с составами, не содержащими Т-М: 1 – 3% СН + 1,5% БХК; 2 – 3% СН + 1,5% БХК + 1,5% Т-М

Таблица 2. Параметры горения составов с «двойным» и «тройным» катализатором

Катализатор	Закон горения $U=Vr^v$ (в диапазоне давления ΔP , МПа)			U_2 , мм/с	Z_2	U_{18} , мм/с	Z_{18}
	V	v	ΔP , МПа				
Без добавок	0,96	0,83	1-20	1,7	-	10,6	-
3% СН + 1,5% БХК	2,64	0,34	1-4,5	3,3	2,0	12,3	1,2
	1,37	0,76	4,5-20				
3% СН + 1,5% БХК + 1,5% Т-М	8,94	0,47	0,5-20	12,4	7,3	34,7	3,3

Таблица 3. Параметры горения составов с «тройным» катализатором

Катализатор	Закон горения $U=Vr^v$ (в диапазоне давления ΔP , МПа)			U_2 , мм/с	Z_2	U_{18} , мм/с	Z_{18}
	V	v	ΔP , МПа				
Без добавок	0,96	0,83	1-20	1,7	-	10,6	-
*3% NiCO ₃ + 1,5% БХК + 1,5% С	7,09	0,45	2-18	9,7	5,7	26,0	2,5
3% NiCO ₃ + 1,5% БХК + 1,5% Т-М	7,58	0,54	1-4	11,0	6,5	23,0	2,2
	10,26	0,28	4-20				
3% СН + 1,5% БХК + 1,5% Т-М	8,94	0,47	0,5-20	12,4	7,3	34,7	3,3

Как видно из таблицы 3, комбинированный катализатор с сажей увеличивает скорость в 5,7 раз ($P=2$ МПа) и снижает параметр v почти в 2 раза, этот эффект ниже, чем у катализатора с УНТ. Однако, катализатор с нанотрубками снижает зависимость $U(P)$ гораздо сильнее ($v=0,28$) в диапазоне 4-20 МПа. Это происходит, возможно, из-за высокой теплопроводности каркаса УНТ, чем сажи, за счет чего поток тепла в к-фазу из каркаса с УНТ значительно выше, чем из каркаса из сажи.

Таким образом, полученные результаты показали, что в индивидуальном виде каталитические добавки (салицилат никеля и бихромат калия) почти не оказывают влияния на скорость горения топлива. Эффективность действия «двойного» комбинированного катализатора зависит от соотношения между УНТ и катализаторами. Углеродные нанотрубки являются более эффективной добавкой по сравнению с сажей. Для расширения возможностей регулирования скорости горения топлив с меньшим количеством катализаторов, в дальнейшем целесообразно более детально изучить соотношение и количество катализаторов с УНТ. При этом в качестве катализаторов использовать экологически чистые

(соли железа, висмута и др.). Стоит отметить, что исследованные составы обладают приемлемыми физико-механическими, технологическими характеристиками и могут изготавливаться по непрерывной технологии.

Список использованных источников

1. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976. 264 с.
2. Денисюк, А.П. Использование нитрата аммония в баллистических порохах /А.П. Денисюк, Е Зо Тве, С.В. Черных // Химическая промышленность сегодня. -2007. -№5. -С.39-43.
3. Киричко, В.А. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха /В.А. Киричко, В.А. Сизов, А.П. Денисюк //Успехи в химии и химической технологии – 2016 – Т. XXX.-№8 - С.29-31
4. Денисюк А. П. и др. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха //Доклады Академии Наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение" Российская академия наук", 2018. – Т. 483. – №. 6. – С. 628-630.

УДК 535.21 539.196.6 544-971.2

Казантинова М.М., Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г.

ТЕРМОЛИЗ И ФОТОЛИЗ МОНОНАТРИЕВОЙ СОЛИ 1,2-НАФТОХИНОНДИАЗИД(2)-5-СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Шушпанов Александр Николаевич, аспирант 4-го года обучения каф. ТСБ, vremena@me.com

Казантинова Марина Михайловна, бакалавр 4-го 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/обратимых фоторезистов (мононатриевой соли 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты, промышленное наименование "Краситель М") был проведен термический анализ методом TG-DTA, а также записаны температурные кривые процесса фотолиза на лабораторном стенде. Для Красителя М получена температура начала интенсивного экзотермического распада, составившая 132 °С. Показана потенциальная возможность Красителя М в рабочей ситуации (при очувствлении) выйти в режим саморазогрева и стабильно поддерживать взрывоподобный экзотермический распад. Показан механизм такого распада – отрыв молекулы азота от молекулы вещества.

Ключевые слова: красители, фоторезистивные материалы, термолиз, фотолиз, термический анализ, пожаровзрывобезопасность, нафтохинондиазиды

THERMOLYSIS AND PHOTOLYSIS OF 1,2-NAPHTHOQUINONEDIAZIDE(2)-5-SULFONIC ACID SODIUM SALT

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/reversible photoresists (1,2-naphthoquinondiazide(2)-5-sulfonic acid sodium salt, industrial name "Dye M"), thermal analysis was performed by TG-DTA, and temperature curves of the photolysis process were recorded on a laboratory bench. The temperature of the beginning of intense exothermic decomposition was obtained, which was 132 °C. The potential possibility of Dye M to enter the self-heating mode in the working situation and stably maintain explosive exothermic decomposition is shown. The mechanism of this decomposition is shown, which is the separation of a nitrogen molecule from a substance molecule.

Keywords: dyes, photoresist materials, thermolysis, photolysis, thermal analysis, fire and explosion safety, naphthoquinonediazides

Фоторезистивные материалы и соединения широко используются в промышленности, в частности, в производстве печатных форм для электроники. Нафтохинондиазиды (НХД) являются одним из компонентов, входящих в основу позитивных и обратимых фоторезистов – как правило, используются различные комбинации НХД и различных олигомеров, представленных чаще всего фенолформальдегидными смолами. Сравнительно низкие температуры начала экзотермического разложения, протекающего с высоким тепловыделением у схожих по структуре веществ [1] сами по себе несут дополнительные риски с точки зрения пожаровзрывоопасности. Литературные данные [2] сообщают о том, что процесс светоотверждения также экзотермический, что вполне логично для механизма первого этапа разложения НХД – отрыва газообразного азота [1, 3] Но литература ограничивается только упоминанием

об экзотермичности светоотверждения, не приводя никаких численных данных.

Мононатриевая соль 1,2-нафтохинондиазида(2)-5-сульфокислоты является классическим НХД. Вещество было получено из ФГУП «ГНЦ «НИОПиК». В производственной номенклатуре вещество называется "Краситель М". Структура вещества представлена на рис. 1. Эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_4SNa$ (SMILES: $N\#N=c2ccc1c(S(=O)(=O)O[Na])cccc1c2=O$). Молекулярная масса 272 г/моль. По физическим свойствам это мелкодисперсное (размер частиц до 100 нм) твердое вещество желто-зеленого цвета. Вещество не слеживается, не поглощает воду, плотность – 1,6 г/см³ (определена экспериментально в Центре коллективного пользования РХТУ (ЦКП РХТУ)).

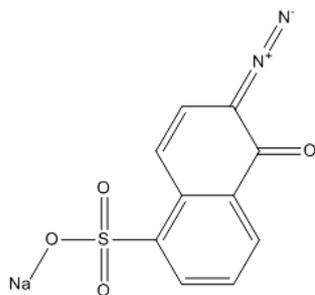


Рис. 1. Структурная формула моновалентной соли 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты

Задачами настоящего исследования стал классический TG-DTA термический анализ Красителя М, выполненный на дериватографе типа "С" Паулиг-Паулиг-Эрдей, а также термический анализ процесса фотолиза, выполненный на экспериментальной установке, изначально сконструированной для замены устаревших лабораторных самописцев типа КСП-4, но в итоге усовершенствованной и получившей способность регистрировать температурные эффекты в диапазоне от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с точностью $0,25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4], и

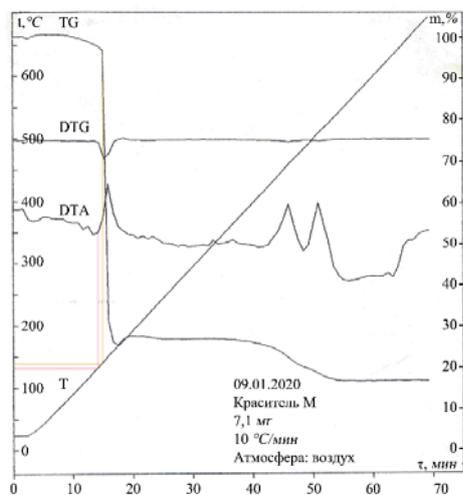


Рис. 2. TG-DТА кривые Красителя М, окисляющая атмосфера

Для изучения процесса фотолиза был собран простой испытательный стенд, помимо регистратора, упомянутого выше, включивший в себя штатив с держателем, на котором были закреплены рейка с нанесенной сантиметровой шкалой и фиолетовый лазер (405 нм, 5 мВт). Лазер закрепили таким образом, чтобы фокусирующая линза в состоянии максимальной фокусировки на рабочую поверхность располагалась на высоте $0,5\text{ м}$ от данной поверхности. Термопара прибора фиксировалась на рабочей поверхности, ограниченной керамическими стенками, образующими лоток для образца. Таким образом в рабочих условиях термопара оказывается погруженной непосредственно в образец. Навеска

наконец, определение общих моментов этих двух процессов.

Исследование температурных характеристик Красителя М методом TG-DТА проводилось в окисляющей атмосфере (воздух) и инертной атмосфере (гелий) в температурном диапазоне ($25\text{--}700$) $^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и массе навески $7,1\text{ мг}$. Соответствующие дериватограммы приведены на рис. 2 и 3. В результате расшифровки TG-DТА кривых установлено, что на кривой DТА наблюдается экзотермический пик, начинающийся при $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в атмосфере воздуха), происходит резкая потеря массы – склонность к экзотермическому разложению является характеристикой пожаровзрывоопасности вещества. Характер эффекта в инертной атмосфере не изменился, следовательно, окислительная атмосфера не оказывает сильного влияния на процесс разложения Красителя М. Убыль массы, согласно кривой TG, составила 80% в окисляющей и 15% в инертной атмосфере.

Анализ данных, полученных из TG-DТА кривых, дал возможность сделать предположение о первой стадии механизма термолиза, связанной с отщеплением диазогрупп в форме чистого азота.

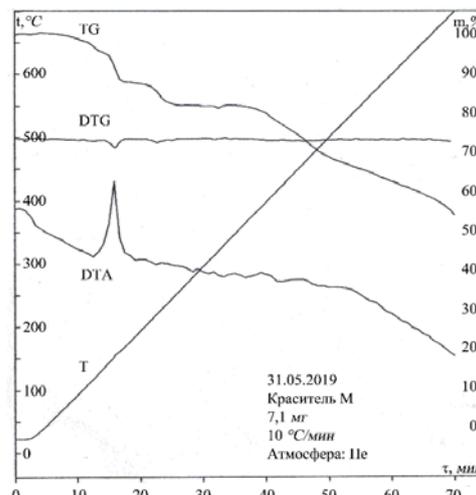


Рис. 3. TG-DТА кривые Красителя М, инертная атмосфера

образца во всех опытах была одинаковой – $0,1\text{ г}$. Первые 30 секунд каждого эксперимента с образцом лазер не включали, чтобы показать, что температура образца в начале эксперимента не превышает температуру окружающей среды. Регистратор отключали после окончания экзотермического эффекта и выхода температуры на плато. Лазер отключали согласно условиям эксперимента – как будет показано далее.

Перед началом работы непосредственно с образцом встал вопрос о доказательстве отсутствия влияния нагрева от лазерного луча на процесс фотолитического разложения Красителя М. Для этого провели несколько "холостых" экспериментов.

Данные эксперименты провели без испытываемого вещества в лотке, вместо которого в лоток были помещены листы матовой фотобумаги плотностью 230 г/м². Использовались квадраты бумаги размером 4x4 мм трех цветов – белого, черного и цвета Красителя М. Цветопроба последнего была взята в программе Adobe Photoshop из фотографии образца красителя, нанесенного на лист бумаги тонким слоем, лист для опыта был отпечатан на фотопринтере. Результаты опытов показаны на рис. 4.

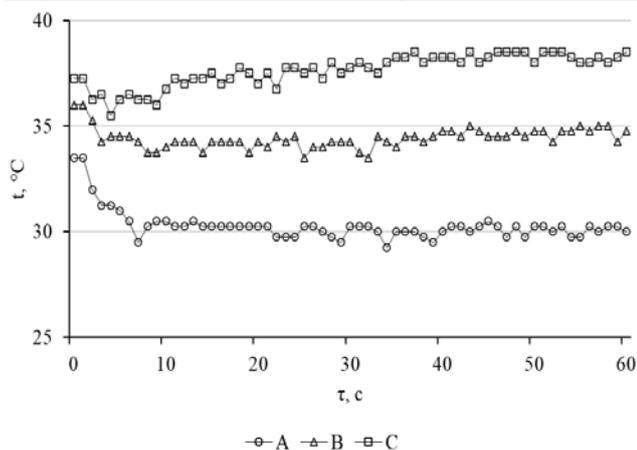


Рис. 4. Кривые нагревания, полученные в ходе облучения бумажных поверхностей разного цвета (А – белый, В – черный, С – желто-зеленый, цвет красителя М)

Видимых изменений с листами бумаги не произошло ни в одном из опытов. Регистрирующий прибор показал, что бумажные образцы в процессе экспозиции нагрелись незначительно, температура не превысила 40 °С ни в одном из экспериментов. Результат повышенного нагрева листа цвета Красителя М по сравнению с листами белого и черного цветов можно объяснить наилучшим поглощением волн фиолетового лазера из диапазона 380–435 нм поверхностью именно такого цвета. Однако следует отметить, что для начала термического разложения образца Красителя М данной температуры явно недостаточно – это видно из данных TG-DTA анализа.

Далее серия экспериментов была проведена непосредственно с Красителем М. Температурная кривая, полученная в ходе эксперимента, приведена на рис. 5. Время экспозиции с момента включения лазера (точка В) до выхода температурной кривой на второе плато (С) – в среднем 200 секунд, лазер не выключали вплоть до конца регистрации эксперимента. Сразу после включения лазера на 30-й секунде опыта образец начинает видоизменяться – темнеет, увеличивается в объеме, в поднимающейся из лотка массе видно красное свечение, образец разбрасывает искры. Процесс разложения образца занимал в среднем 120 секунд. Продукт разложения, оставшийся в лотке, имел черный цвет. Второе температурное плато (С) располагается несколько выше первого (А) и соответствует температуре 35 °С, на которую лазер нагревал черную поверхность в опыте с бумагой.

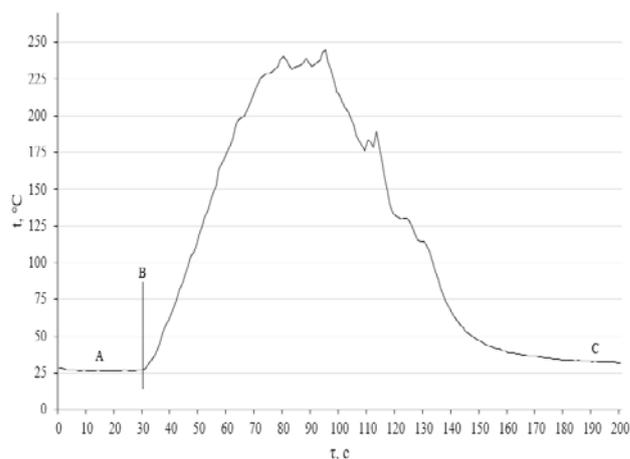


Рис. 5. Термограмма продолжительного экспонирования Красителя М

Следующий эксперимент был проведен с упором на температуру начала интенсивного экзотермического разложения, полученную по данным TG-DTA (132 °С). Результаты, записанные регистратором, приведены на рис. 6. Лазер включали на 30-й секунде (точка А), и выключали в момент достижения образцом температуры 132 °С (точка В). В среднем такая температура достигалась за 22 секунды. После выключения лазера наблюдали за дальнейшим процессом термолитиза, не сопровождаемого фотолизом. Визуально поведение Красителя М не отличалось от предыдущего опыта. Из полученных данных видно, что после достижения температуры интенсивного экзотермического разложения образец способен осуществить полное и интенсивное термическое превращение в обычных условиях – т.е. без поступления дополнительного светового потока или тепла извне. После окончания термолитиза продукты остыли до комнатной температуры (плато С).

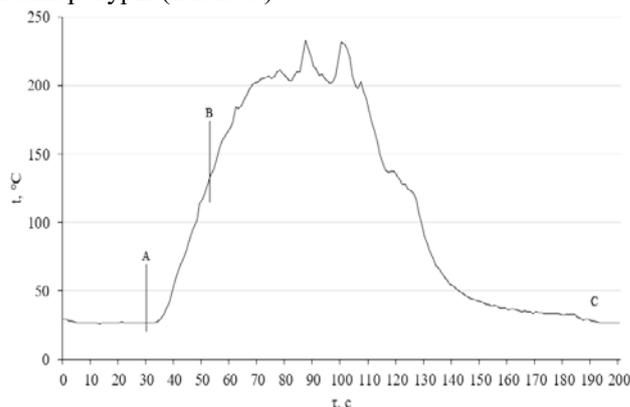


Рис. 6. Термограмма лазерной инициации процесса термолитиза Красителя М

В завершение цикла экспериментов для продуктов лазерного фотолиза и термолитиза Красителя М в ЦКП РХТУ были сняты ИК-спектрограммы. Образец продуктов фотолиза был подготовлен без длительного экспонирования, несколькими импульсными вспышками лазера и последующим осторожным снятием верхнего

(очувствленного) слоя образца. Образец продуктов термолитиза был взят из тигля дериватографа после окончания термолитиза. Наибольший интерес вызывал вид диазидного дублета в диапазоне 2200–2000 см^{-1} . Сравнительная спектрограмма данного участка приведена на рис. 7.

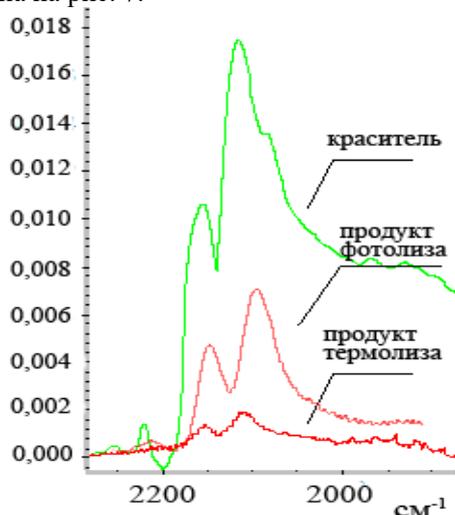


Рис. 7. Диазидный дублет Красителя М в сравнении с его продуктами распада

Из результатов спектроскопии видно, что диазидный дублет значительно ослабляется в случае с продуктами фотолиза и практически исчезает в продуктах термолитиза. Результаты вполне объяснимы практически полным распадом Красителя М до конечных продуктов в случае с термолитизом и принципами фотолитического преобразования Красителя М – с отрывом диазогрупп от молекулы в форме чистого азота, как и предполагалось ранее. Выделение чистого азота из химических соединений в результате разрыва нестабильных связей традиционно описывается в классической научной литературе, как быстропотекающий и крайне экзотермический процесс [5].

Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность Красителя М в рабочей ситуации (при очувствлении) выйти в режим саморазогрева и стабильно поддерживать взрывоподобный (см. убыль массы по кривой TG,

рис. 2) экзотермический распад. Вещество требует тщательного изучения и получения максимально большего количества его показателей пожаровзрывоопасности. Необходимо продолжить исследование и провести соответствующий ряд экспериментов над другими представителями ряда нафтохинондиазидов, чтобы проследить их реакцию в заданных условиях – стоит выяснить, обладают ли они подобным эффектом в той же мере, что и Краситель М. Встает задача изучения воздействия на вещества лазеров с другими длинами волн и нелазерных источников света. Особенно интересным представляется изучение готовых выпускных форм фоторезистов.

Библиография

1. Шушпанов А.Н. Исследование пожаровзрывоопасных свойств нафтохинондиазидного фоторезиста / Шушпанов А.Н., Казантинова М.М., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г. // Успехи в химии и химической технологии – 2019. – Т. 33 – № 9 (219) – с. 108–110.
2. Скопенко В.В. Светочувствительные диазонафтолы / В. В. Скопенко, В. А. Калибачук – Киев: Выща школа, 1988. – 200 с.
3. Loredó-Carrillo S.E. Thermolysis of 2-azido-3-(R-anilino)-1,4-naphthoquinones. Nitrene insertion versus hydrogen abstraction / Loredó-Carrillo S.E., Leyva E., Platz M.S., Cárdenas-Chaparro A., Martínez-Richa A. // Tetrahedron Letters – 2020. – Т. 61 – № 14 – 151731.
4. Литвиненко А.Г. Предложение по совершенствованию полигонных пожарных испытаний строительных материалов в помещении / Литвиненко А.Г., Аносова Е.Б., Шушпанов А.Н. // Материалы двадцать восьмой международной научно-технической конференции “Системы безопасности - 2019” – 2019. – с. 95–100.
5. Баум Ф.А. Физика взрыва / Ф. А. Баум, К. П. Станюкович, Б. И. Шехтер – Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – 800 с.

УДК 662.352:662.311.11

Корнеев О.С., Михалев Д.Б., Сизов В.А.

ПОИСКИ СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ДЫМНОСТИ СОСТАВОВ ФЕЙЕРВЕРОЧНОГО ТИПА

Корнеев Олег Сергеевич, инженер кафедры химии и технологии органических соединений азота

Михалёв Дмитрий Борисович, старший преподаватель кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Сизов Владимир Александрович, к.т.н., ассистент 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 нитрата аммония, ПАМ-4 и нитроцеллюлозы на коэффициент дымообразования цветопламенного состава красного огня на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом ВА-15, изготовляемый методом проходного прессования. Показано, что нитрат аммония является наиболее эффективной добавкой, снижающей коэффициент дымообразования при сохранении светотехнических характеристик, таких как яркость, длина волны и чистота цвета.

Ключевые слова: коэффициент дымообразования, цветное пламя, пиротехнические композиции.

SEARCH FOR WAYS TO REDUCE THE SMOKE OF COMPOSITIONS OF FIREWORKS TYPE.

Korneev O. S., Mikhalev D.B., Sizov V.A.

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

The effect of ammonium nitrate, PAM-4 and nitrocellulose on the smoke formation coefficient of the flame-color composition of red fire based on a copolymer of vinyl chloride and vinyl acetate VA-15, produced by continuous pressing, was studied. It has been shown that ammonium nitrate is the most effective additive that reduces the coefficient of smoke coefficient while maintaining lighting characteristics, such as brightness, wavelength and color purity.

Key words: smoke coefficient, color flame, pyrotechnic compositions.

В наше время фейерверочные шоу стали неотъемлемой частью любого праздника. Они становятся все более масштабнее и зрелищнее, однако, с увеличением числа используемых пиротехнических изделий при проведении праздника, растет и количество выделяемого при горении составов дыма. Дело в том, что образующиеся при горении пиротехнических составов продукты, обеспечивающие зрелищный эффект, как правило, и образуют дым, который не только снижает зрелищность проводимого шоу, но и сказываются на его безопасности, поскольку задымленность позиции, откуда производятся залпы, может затруднять работу обслуживающего персонала. В связи с этим все более актуальней становится вопрос о разработке пиротехнических составов и изделий, обладающих пониженным дымообразованием при их работе.

Дым – это устойчивая система, состоящая из высокодисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии. Частицы, образующие дымовую завесу, почти не оседают под действием силы тяжести. Образование газообразных веществ наблюдается при горении почти у всех составов, исключение составляют разве что термиты и некоторые безгазовые составы. При горении цветопламенных составов дым образуется за счет взаимодействия хлора с металлами, но при этом образование твердых частиц сказывается на яркости

пламени и чистоте цвета, так как основными цветообразующими веществами в составах красного огня являются хлориды и монохлориды стронция. Коэффициент дымообразования (D) – это параметр, который показывает на сколько снижается светопрозрачность среды при сжигании образца состава. Для оценки эффективности действия пиротехнического состава нами был введен приведенный коэффициент дымообразования (D_p), показывающий какое количества дыма выделяется на единицу светоотдачи.

Исследования проводились на составе красного цветопламенного (КЦ) огня состоящем из нитрата стронция, хлорсодержащего полимера ВА-15, алюмомагниевого сплава ПАМ-4 и технологических добавок, изготовленного методом проходного прессования. Изучалось влияние содержания нитрата аммония, нитроцеллюлозы и ПАМ-4 на коэффициент дымообразования, а также на светотехнические характеристики: значений эквивалентной длины волны (λ), чистоты цвета (P), которые определялись с помощью спектрометра UPRtek MK350N, а также светоотдачу (I/Vm). Коэффициент дымообразования замерялся с помощью дымовой камеры.

На рисунках 1 и 2 представлены зависимости длины волны и чистоты цвета состава красного огня КЦ от содержания в нем таких веществ как нитрат аммония, нитроцеллюлозы и ПАМ-4.

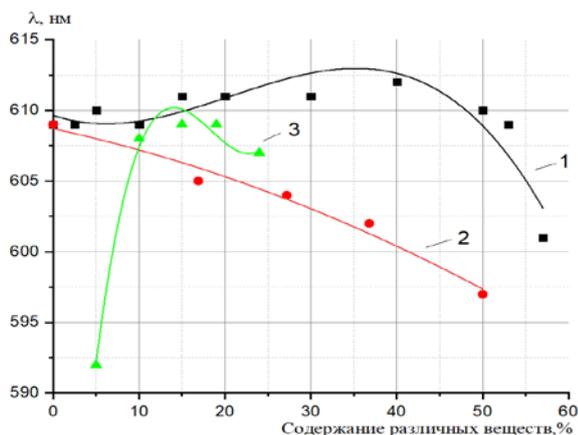


Рисунок 1 – зависимости длин волн от содержания различных веществ: 1–NH₄NO₃; 2–НЦ; 3–ПАМ-4

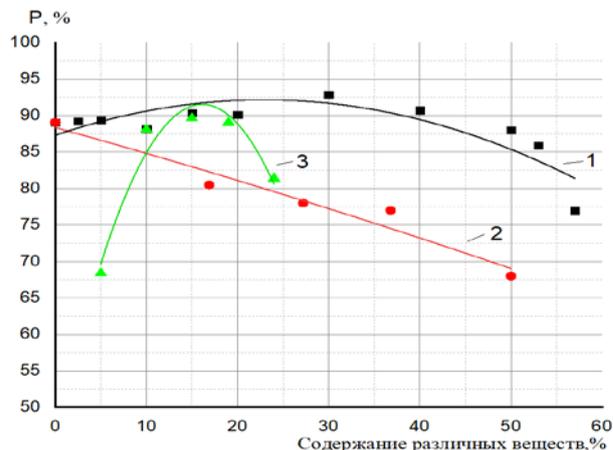


Рисунок 2 – зависимости чистоты цвета от содержания различных веществ: 1–NH₄NO₃; 2–НЦ; 3–ПАМ-4

Можно заметить, что нитрат аммония практически не оказывает влияния на светотехнические параметры (Таб.1). Введение же нитроцеллюлозы в состав за счет хлорсодержащего полимера ВА-15 приводит к довольно сильному изменению значения длины волны и ухудшению чистоты цвета (Таб.2), поскольку в продуктах не хватает хлора для образования основных цветообразующих компонентов, таких как хлориды и монохлориды стронция.

При введении ПАМ-4 в количестве 5% приводит к изменению длины волны с 609 до 592 нм,

смещая цвет пламени в область желтых оттенков (Таб.3).

Данное изменение можно объяснить снижением температуры горения состава и как следствие снижается образование монохлорида стронция, основного цветообразующего компонента. Увеличении содержания ПАМ-4 с 10% до 20% длина волны практически не меняется и соответствует 609 нм. При 24% ПАМ-4 наблюдается снижение длины волны до 607 нм. Поэтому можно сделать вывод, что оптимальное содержание ПАМа составляет 15-20%.

Таблица 1. Светотехнические характеристики состава КЦ с нитратом аммония.

Состав	КЦ Исх.	КЦ 2,5% НА	КЦ 5% НА	КЦ 10% НА	КЦ 15% НА	КЦ 20% НА	КЦ 30% НА	КЦ 40% НА	КЦ 50% НА
L, нм	609	609	610	609	611	611	611	612	610
P, %	89,04	89,21	89,37	88,17	90,36	90,09	92,88	90,73	88
D	879	939	864	787	676	619	591	470	415
I/Vm, кд*с/г	14873	15715	24000	20874	14242	14242	11187	5501	2615
Dp	59,097	59,749	36,00	37,7	43,46	43,46	52,828	85,431	158,689

Таблица 2. Светотехнические характеристики состава КЦ с нитроцеллюлозой.

Состав	КЦ Исх.	КЦ НЦ 16,9%	КЦ НЦ 27,2%	КЦ НЦ 36,8%	КЦ НЦ 50%
L, нм	609	605	604	602	597
P, %	89,04	80,5	78	77	68
D	879	374	360	348	243
I/Vm	14873	13703	13483	-	-
Dp	59,097	27,291	26,698	-	-

Таблица 3. Светотехнические характеристики состава КЦ с ПАМ-4.

Состав	КЦ Исх. ПАМ-4 19%	КЦ ПАМ-4 5%	КЦ ПАМ-4 10%	КЦ ПАМ-4 15%	КЦ ПАМ-4 24%
L, нм	609	592	608	609	607
P, %	89,04	68,38	88,1	89,62	81,39
D	879	62	271	441	585
I/Vm	14873	58	7505	12970	17760
Dp	59,097	458,77	36,9	42,94	32,93

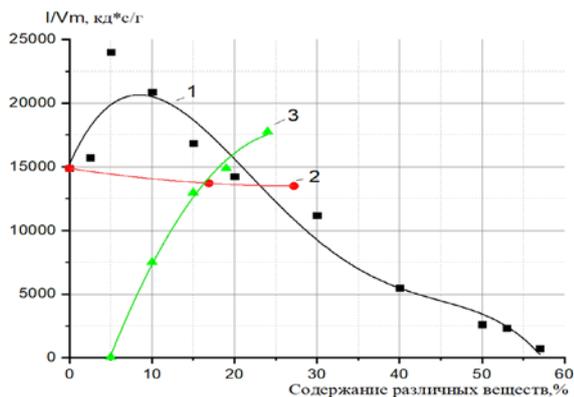


Рисунок 3 – зависимости светоотдачи от содержания различных веществ: 1– NH_4NO_3 ; 2– HCl ; 3–ПАМ-4

На рисунке 3 представлены зависимости светоотдачи состава красного огня КЦ от содержания различных добавок. Введение нитрата аммония в состав в количестве 5% приводит к росту светоотдачи с 14800 $\text{кд}\cdot\text{с}/\text{г}$ до 24000 $\text{кд}\cdot\text{с}/\text{г}$, при дальнейшем увеличении содержания нитрата аммония наблюдается снижение светоотдачи. Ввод нитроцеллюлозы не сказывается на светоотдаче, однако горение состава имеет пульсирующий характер, что приводит к большой погрешности полученных значений. При содержании ПАМа в количестве 5% светоотдача составляет всего 58,8 $\text{кд}\cdot\text{с}/\text{г}$, что объясняется нехваткой тепла из-за малого содержания металла. Увеличение содержания металла приводит к увеличению яркости.

На рисунке 4 представлены зависимости коэффициентов дымообразования от содержания различных веществ. Ввод аммиачной селитры в состав снижает довольно сильно коэффициент дымообразования. Это связано с тем, что аммиачная селитра, так же как и в случае с нитроцеллюлозой, при горении дает только газообразные продукты горения, которые разбавляют остальную к-фазу. Увеличение содержания металла приводит к значительному росту содержания к-фазы в продуктах горения, коэффициент дымообразования при этом возрастает с 27 до 585. Однако дальнейшее увеличение ПАМа в составе приводит к снижению дымности. Возможно это явление объясняется тем, что образующиеся частицы к-фазы начинают агломерироваться и уже не выбрасываются в воздух.

На рисунке 5 представлены зависимости приведенного коэффициента дымообразования от содержания различных добавок в составе. Приведенный коэффициент – это отношение коэффициента дымообразования к светоотдаче. Иначе говоря это отношение показывает сколько

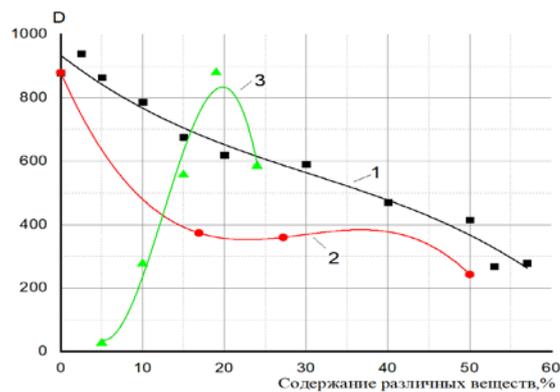


Рисунок 4 – зависимости коэффициентов дымообразования от содержания различных веществ: 1– NH_4NO_3 ; 2– HCl ; 3–ПАМ-4

образующегося дыма приходится на 1 candle светоотдачи состава. Чем меньше значение коэффициента, тем больше эффективность состава. На основании представленного графика можно сказать, что оптимальным количеством будет 10% - 30% нитрата аммония, поскольку кроме высокой эффективности действия, эта добавка сохраняет все прочие светотехнические характеристики в указанном диапазоне.

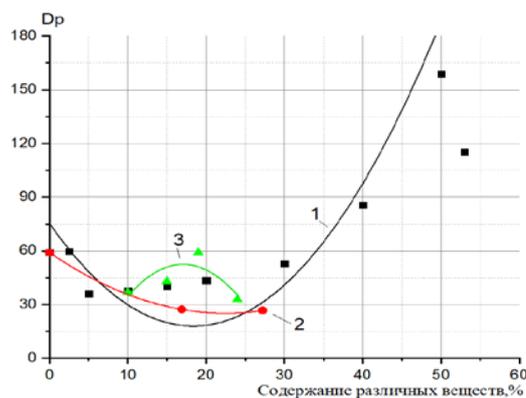


Рисунок 5 – зависимости приведенных коэффициентов дымообразования от содержания различных веществ 1– NH_4NO_3 ; 2– HCl ; 3–ПАМ-4

Список литературы

1. Шидловский А. А. Основы пиротехники / А. А. Шидловский – Москва: «Машиностроение», 1973. – 280 с.
2. Мельников В. Э. Современная пиротехника / В. Э. Мельников – Москва. 2014. – 480 с.
3. Характеристики цветного пиротехнического пламени. / Батурова Г.С [и др.] – Казань: КНИТУ. 2012. – 126 с.

УДК 662.2

Юдин Н.В. Костин Н.А. Федорченко С.Н.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ИСПАРИТЕЛЬНЫЙ И МЕТОД САМОСБОРКИ

Юдин Н.В., кандидат химических наук, доцент кафедры ХТОСА

Костин Н.А., инженер кафедры ХТОСА.

Федорченко С.Н., аспирант.

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

Исследованы два метода получения бимолекулярных кристаллов энергонасыщенных соединений: испарительный метод и метод самосборки. Для ряда бимолекулярных кристаллов: CL20/HMX, CL20/BTF, CL20/DNPP, CL20/BCO, CL20/MTNP, CL20/DNDAG, NTO/HMX были применены оба метода с разными системами растворителей, для бимолекулярных кристаллов CL20/DNPP были разработаны методы количественного анализа.

Ключевые слова: бимолекулярные кристаллы, сокристаллы, энергонасыщенные соединения.

SYNTHESIS OF BIMOLECULAR CRYSTALS, EVAPORATION METHOD AND RECRYSTALLIZATION METHOD.

Yudin N.V., Kostin N.A., Fedorchenko S.N.

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

Two methods of obtaining bimolecular crystals of energy-saturated compounds were studied, evaporation method and recrystallization method. For some bimolecular crystals: CL20/HMX, CL20/BTF, CL20/DNPP, CL20/BCO, CL20/MTNP, CL20/DNDAG, NTO/HMX both methods with different solvent systems were tested, for bimolecular crystals CL20/DNPP quantitative analysis methods have been developed.

Key words: bimolecular crystals, cocrystals, explosive compounds

Сокристаллы это кристаллы, состоящие из двух или более нейтральных молекул образующих регулярную структуру и находящихся в фиксированном соотношении. Молекулы в таких кристаллах могут быть связаны через несколько типов взаимодействия: водородную связь, $\pi - \pi$ взаимодействия и контактные силы Ван-дер-Ваальса. Преимущественный тип взаимодействия зависит от природы соединений и определяет стабильность сокристаллов, их возможно в том случае, когда энтропия образования сокристалла меньше, чем у чистых фаз составляющих его соединений. Такие кристаллы давно хорошо известны и выделены в отдельный класс наряду с сольватами, однако повышенный интерес к ним в области энергонасыщенных соединений возник относительно недавно.

В настоящее время сокристаллы преимущественно используются для улучшения физико-химических и биофармацевтических свойств материалов без изменение их внутренней химической структуры, что привлекает повышенный интерес, как промышленных, так и академических исследователей. Метод сокристаллизации был широко применен к фармацевтическим препаратам для улучшения показателей растворимости, скорости растворения, их стабильности и биодоступности, регулирования летучести и температуры плавления биологически активных компонентов, управления полиморфизмом.

Сокристаллизация энергонасыщенных соединений в первую очередь представляет интерес как способ снижения чувствительности,

регулирования энергетических характеристики и увеличения стабильности компонентов. Например, чувствительность к удару по пробе H_{50} для сокристаллов 2·CL20/HMX составляет 55см и 99 см в сокристалле CL20/TNT [1] тогда как у чистого ϵ -CL20 она существенно выше 29 см.

Бимолекулярные кристаллы получают в процессе совместной кристаллизации двух веществ из растворов индивидуальных или смешанных растворителей. Используется весь набор методов применяемых и для обычной кристаллизации – испарительная кристаллизация, осудительная кристаллизация с прямым или обратным сливом, испарительная кристаллизация с отгонкой «сильного» растворителя.

Наиболее простым и часто используемым является «испарительный» способ получения сокристаллов, при лабораторном использовании он позволяет получать кристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа. Его сущность заключается в медленной кристаллизации из пересыщенного раствора. В большинстве случаев пресыщение достигается путём медленного испарения растворителя до тех пор, пока не будет достигнут предел растворимости. Данный способ требует подбора «сильного» растворителя хорошо растворяющего оба компонента.

В случае, если оба компонента малорастворимы, возможно использование метода «самосборки» бимолекулярных кристаллов в среде растворителя. В этом случае используется «слабый» растворитель и процесс проходит в суспензии исходных компонентов, при термодинамической

выгодности процесса происходит растворение исходных фаз и образование нового бимолекулярного кристалла.

В нашей работе изучена возможность образования бимолекулярных кристаллических

структур: 2·CL20/HMX, CL20/BTF, 2·CL20/DNPP, 2·CL20/БЦО, CL20/MTNP, CL20/DNDAG, NTO/HMX*

Таблица 1 Сводная таблица результатов сокристаллизации энергоемких соединений

№пары	Компоненты	Методы сокристаллизации									
		Испарительный					Рекристаллизация				
		Ацетон	ЭА	АН	ТГФ	АН-Н ₂ O	ИПС	P1	P2	P3	ЭА
1	2·CL20/HMX	✓	-	-	-	-	✓	✓	X	X	-
2	CL20/BTF	✓	✓	-	-	-	X	-	X	-	-
3	2·CL20/DNPP	X	-	-	-	-	✓	-	-	-	-
4	2·CL20/БЦО	✓	X	X	X	-	X	-	-	-	-
5	CL20/MTNP	✓	-	-	-	-	✓	-	-	-	-
6	CL20/DNDAG	✓	X	-	-	-	X	-	-	X	-
7	HMX/NTO	X	X	X	✓	✓	X	X	X	-	X

P1-гексан/хлороформ; P2-четырёххлористый углерод; P3-декан/этилацетат.

* CL-20 - гексанитрогексаазаизовюрцитан; BTF – бензотрифуроксан, DNPP – N,N-динитропиперазин, БЦО – бициклооктоген, MTNP – N-метилтринитропиразол, DNDAG – динитродиазогексан, HMX – октоген.

Получение сокристаллов испарительным методом проводили с навесками веществ массой 70-100 мг в 1-2 мл растворителя при комнатной температуре, скорость испарения регулировали устанавливая на горловину реакционного сосуда диафрагму из алюминиевой фольги. В качестве растворителей использовались легколетучие органические растворители: ацетон, этилацетат (ЭА), ацетонитрил (АН), тетрагидрофуран (ТГФ). Для наработки больших количеств сокристаллов эксперимент проводили в колбе объемом 250 мл с отгонкой растворителя на ротационном испарителе. Навески веществ составляли 1-1,5 г, объем растворителя до 100 мл. Отгонку проводили при температуре 30 – 40 °С, скорость испарения контролировали нагревом и регулировкой остаточного давления.

Получение сокристаллов методом самосборки проводили также с навеской вещества 70-100 мг в растворителе объемом 2-3 мл. Флаконы с суспензией выдерживали на шейкере при температуре 60-70°С до завершения процесса. Для наработки сокристаллов эксперимент проводился в колбе 250 мл с навеской вещества 1-5 г и объемом растворителя 100-150 мл при перемешивании и температуре 60-70 °С.

Процесс сокристаллизации контролировали визуально с помощью оптической микроскопии, по изменению спектров комбинационного рассеивания и инфракрасных спектров и методом дифференциальной сканирующей колориметрии по изменению температур фазовых переходов и термического разложения.

Размеры сокристаллов можно варьировать в зависимости от условий их получения, сокристаллы CL20/DNPP хорошей формы с размером около 80-90 мкм были получены методом самосборки в среде

изопропанола при температуре 70-80°С при встряхивании в течение 5 дней.

Так, при микроскопическом исследовании в процессе сокристаллизации визуально наблюдается исчезновение отдельных кристаллов CL-20 и DNP и образование бимолекулярных кристаллов, фото 1. При использовании мелкодисперсных компонентов основное образование сокристаллизата происходит в течении 2 – 4х часов, при дальнейшей выдержке происходит рост кристаллов до размеров около 100 мкм. Образование сокристаллов не зависит от формы исходного CL-20, они могут быть получены из α , β , γ и ϵ модификаций.

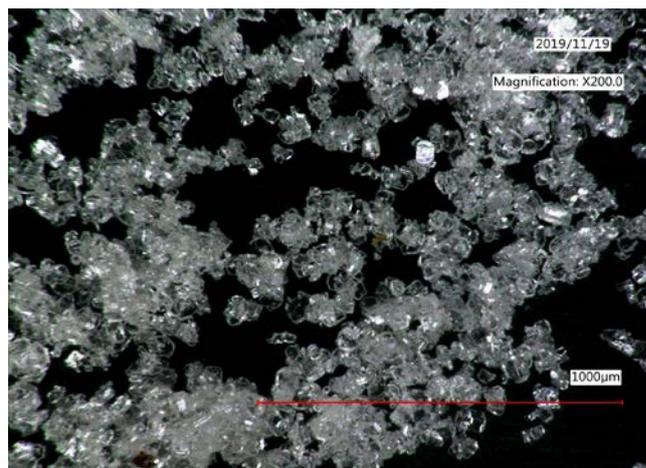


Рисунок 1. Микрофотография сокристаллов 2·CL20/DNPP

Надежным методом определения результатов сокристаллизации являлся инфракрасная (ИК) спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеивания (КР). На ниже приведенных ИК спектрах (рис.2) видна разница между механическими смесями CL-20 различных полиморфных модификаций с N,N-

динитропиперазином и спектром сокристаллов. Наиболее характерные различия можно наблюдать в области С-Н колебаний $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$, и в области ассиметричных колебаний нитраминной группы $1600\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$, особенно характерно выделяется полоса поглощения на 1500 см^{-1} у сокристалла.

Для сокристаллов 2·CL-20/DNPP методом ИК спектроскопии было проведено исследование влияния температуры на молекулярную структуру.

Его проводили в матрице KBr при содержании вещества 2-5%. Скорость нагрева 5 – 10 С/мин. В интервале температур от 23°C до разложения существенных изменений ИК-спектра не происходит. Наблюдается плавное закономерное уширение и смещение пиков связанное с увеличением амплитуды тепловых колебаний молекулы. Что соответствует данным ДСК показывающим отсутствие фазовых переходов.

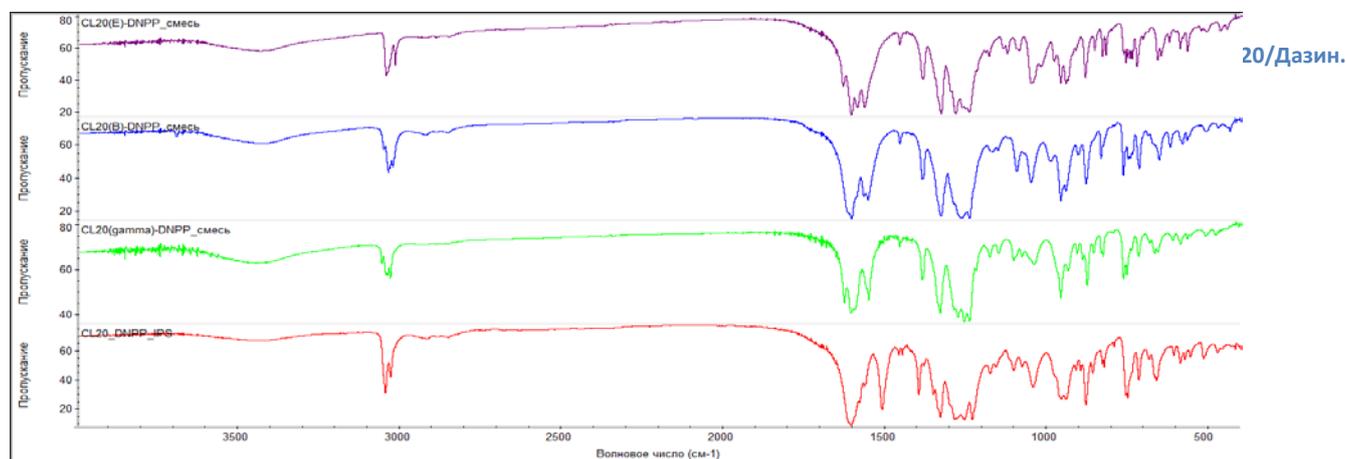


Рисунок 2. ИК-спектры смесей CL-20 с DNPP в сравнении с сокристаллами 2·CL20/DNPP. Сверху в низ: смесь ϵ -CL-20/DNPP; β -CL-20/ DNPP; γ -CL-20/ DNPP; сокристаллы 2·CL20/DNPP

При получении бимолекулярных кристаллов важное место занимают методы количественного анализа, позволяющие контролировать их фазовую чистоту. Наряду с рентген-дифракционными методами широкое распространение получили ИК и КР спектроскопия, их выгодно отличает высокая скорость проведения анализа, возможность получения карт распределения фаз в образце и доступность оборудования.

В настоящей работе, для количественного определения степени сокристаллизации CL20 и DNPP была приготовлена серия смесей ϵ -CL20, DNPP и сокристаллов 2·CL20/DNPP содержащие от 5 до 95% последнего. Зарегистрированы их ИК спектры (в режиме нарушенного полного внутреннего отражения) и спектры КР по которым построены калибровочные зависимости. В обоих случаях лучшие результаты получены с использованием регрессии основного компонента (PCR) по трем областям: валентных колебаний связи С-Н ($3000\text{-}3060 \text{ см}^{-1}$), ассиметричных колебаний нитрогрупп ($1540\text{-}1640 \text{ см}^{-1}$) и отпечатков пальцев

($680\text{-}840 \text{ см}^{-1}$). Разница между фактическими и прогнозируемыми значениями не превышала 2,5% (определяли по независимым образцам) коэффициент корреляции 0,9997.

Выводы

Отработана методика получения бимолекулярных кристаллов испарительным методом и методом рекристаллизации, подобраны условия для выращивания крупных кристаллов. Определены изменения в ИК и КР спектрах сопровождающие сокристаллизацию, показано, что методы молекулярной спектроскопии позволяют надежно определять факт сокристаллизации и количественно измерять долю индивидуальных фаз.

Список литературы

1. Zhang C. et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal I: evaluation of the power and the safety of observed energetic cocrystals //CrystEngComm. – 2013. – Т. 15. – №. 19. – С. 4003-4014. doi:10.1039/c3ce40112j

УДК 547.883

Нгуен В.З., Калиниченко А.И., Рудаков Г.Ф.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИ(1,2,4,5-ТЕТРАЗИН-3-ИЛ)АМИНОВ

Нгуен Ван Зунг, студент 6 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота;**Калиниченко Александра Ильинична**, студент 5 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота;**Рудаков Геннадий Федорович**, старший преподаватель кафедры химии и технологии органических соединений азота; e-mail: rudakovgf@muctr.ru;

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

*Описан синтез функционализированных три(1,2,4,5-тетразин-3-ил)аминов из замещенных N-(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амин и производных 3-хлор-1,2,4,5-тетразина. Оптимизированы условия получения N³, N³, N⁶, N⁶-тетра(1,2,4,5-тетразин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамина – нового энергоемкого материала ряда политетразинов.***Ключевые слова:** 1,2,4,5-тетразин, три(1,2,4,5-тетразин-3-ил)амин, ди(1,2,4,5-тетразин-3-ил)амин, нуклеофильное замещение.

THE SYNTHESIS OF SUBSTITUTED TRI(1,2,4,5-TETRAZIN-3-YL)AMINES

Nguen V.Z., Kalinichenko A.I., Rudakov G.F.

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

*The synthesis of functionalized tri(1,2,4,5-tetrazin-3-yl)amines from substituted N-(1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-1,2,4,5-tetrazin-3-amines and 3-chlor-1,2,4,5-tetrazine derivatives is described. The conditions for preparing N³, N³, N⁶, N⁶-tetra(1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamine, a new energetic material in a number of polytetrazines, have been optimized.***Key words:** 1,2,4,5-tetrazine, tri(1,2,4,5-tetrazin-3-yl)amine, di(1,2,4,5-tetrazin-3-yl)amines, nucleophilic substitution.

Благодаря высокому теплосодержанию цикла симметричные тетразины находят широкое применение в качестве структурных единиц при построении новых энергоемких материалов [1-5]. Недавно на примере ряда монозамещенных 3-амино-1,2,4,5-тетразинов было показано, что свойства полиазотистых продуктов в данном ряду зависят не только от содержания тетразиновых колец, но и от характера их сочленения в молекуле [6]. Первый представитель три(1,2,4,5-тетразин-3-ил)аминов, полученный на нашей кафедре, сочетает в себе свойства характерные для вторичных малочувствительных взрывчатых веществ (рис. 1). Обладая удовлетворительными энергетическими характеристиками и термической стабильностью, данное соединение имеет низкие показатели чувствительности к механическим воздействиям [7]. Информация о синтезе и свойствах замещенных тритетразиниламинов до настоящего времени отсутствует. По нашему мнению, сравнение свойств функционализированных тритетразиниламинов с ранее полученными продуктами могло бы помочь спрогнозировать дальнейшие перспективы развития химии политетразинов.

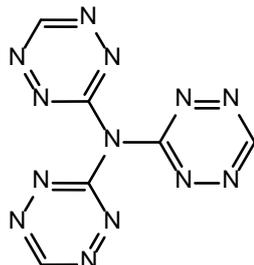


Рис. 1. Структура три(1,2,4,5-тетразин-3-ил)амина

Стратегия синтеза целевых соединений нами была выбрана исходя из положительного результата реакции ди(1,2,4,5-тетразин-3-ил)амина (2a) с 3-хлор-1,2,4,5-тетразином в присутствии гидрида натрия [6]. В случае положительного решения подобный подход мог бы позволить конструировать как симметрично, так несимметрично замещенные тритетразиниламины пригодные для дальнейшей модификации. На первом этапе мы рассмотрели влияние природы заместителей в хлортетразине на возможность протекания данного процесса. В качестве арилирующих агентов были выбраны структуры, содержащие различные по донорно-акцепторным свойствам заместители – 6-хлор-1,2,4,5-тетразин-3-амин (1a), 6-метокси-3-хлортетразин (1b), 6-(2,2,2-тринитроэтоксид)-3-хлор-1,2,4,5-тетразин (1c), 6-(2,2-динитро-2-фторэтоксид)-3-хлор-1,2,4,5-тетразин (1d), 6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-3-хлор-1,2,4,5-тетразин (1e) и 6-(4-хлор-3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-3-хлор-1,2,4,5-тетразин (1f) (схема 1).

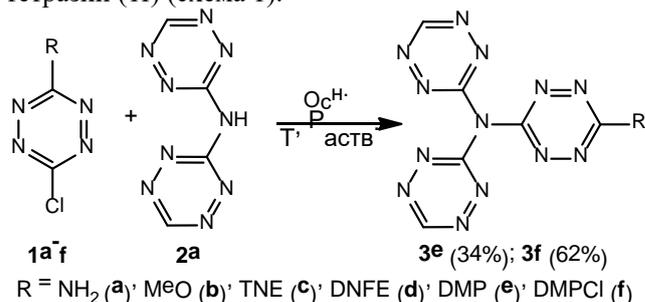


Схема 1. Синтез замещенных три(1,2,4,5-тетразин-3-ил)аминов

Изучение реакционной способности замещенных хлортетразинов 1a-f с дитетразиниламином 2a проводили в тетрагидрофуране (ТГФ) в присутствии гидрида натрия и ацетонитриле в присутствии основных катализаторов (K_2CO_3 , 2,4,6-коллидин, 4-диметиламинопиридин) при комнатной температуре и нагревании. За ходом реакции следили методом ТСХ и ЖХ/МС. Было установлено, что хлортетразины 1a,b, содержащие сильные электроннодонорные заместители, не вступают в реакцию с дитетразиниламином ни в условиях ароматического нуклеофильного замещения (схема 1), ни в условиях характерных для реакции Бухвальда-Хартвига [8]. Активация реакции путем добавления иодида меди (I) также не привела к образованию целевых продуктов. В случае хлортетразинов 1c,d методом ЖХ/МС в реакционной массе было замечено образование минорных количеств требуемых соединений, однако выделить их из смеси методом препаративной хроматографии не удалось. Положительные результаты были получены лишь с хлортетразинами, содержащими в 6 положении цикла 3,5-диметилпиразольный (1e) и 3,5-диметил-4-хлорпиразольный фрагмент (1f). В опытах с NaH в ТГФ при комнатной температуре через 24 ч методом ЖХМС зафиксировано образование значительных количеств целевых

тритетразиниламинов 3e,f. Выделение и очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле после удаления растворителя. Выход составил 34% (3e) и 62% (3f) соответственно. Полученные тритетразиниламины представляют собой твердые, ярко окрашенные соединения легко разлагающиеся под действием O- и N-нуклеофилов. Установление структуры было проведено на основании результатов ИК, ПМР спектроскопии и ЖХ/МС анализа.

Использование в данной реакции в качестве арилирующих агентов 3,6-дигалоген-1,2,4,5-тетразинов (4a,b) привело к неожиданному результату. Независимо от соотношения компонентов в качестве основного продукта реакции образовывался продукт двойного замещения 5a (схема 2). Исследование процесса проводили в различных растворителях (хлористом метиле, ТГФ, ацетонитриле и диметилформамиде) при комнатной температуре и нагревании в присутствии различных оснований. В качестве нуклеофильной компоненты использовались симметрично и несимметрично замещенные дитетразиниламины 2a-c. За ходом реакции следили методами ТСХ и ЖХ/МС.

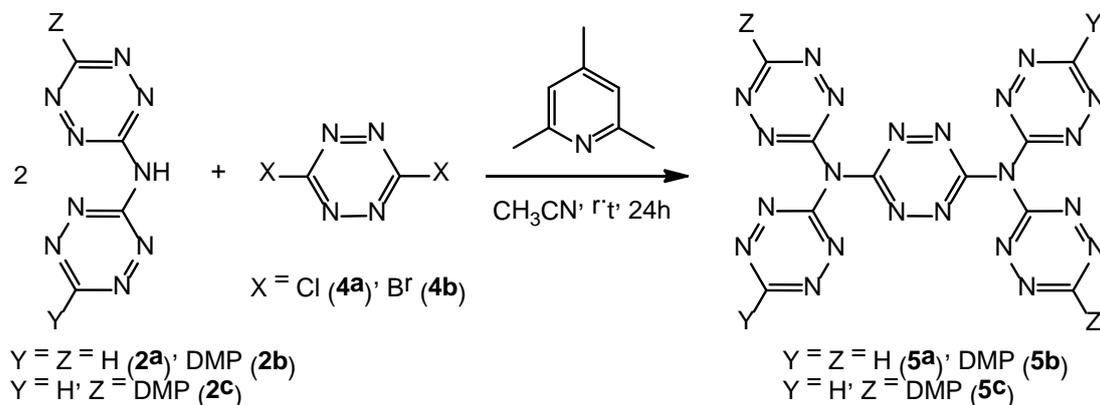


Схема 2. Синтез пентатетразинилдиаминов

Было обнаружено, что независимо от природы галогена и строения дитетразиниламина нуклеофильное замещение протекает по обоим реакционным центрам тетразинового цикла, а оптимальные условия достигаются при взаимодействии дитетразиниламинов 2a-c с дибромтетразином 4b в сухом ацетонитриле в присутствии 2,4,6-коллидина. Выход продуктов составил 74 (5a), 82 (5b) и 43% (5c) соответственно. Необходимо отметить, что надежно зафиксировать (ЖХ/МС) полупродукт реакции удалось лишь в случае взаимодействия дихлортетразина 4a с дитетразиниламинами 2b и 2c.

Новые пентатетразинилдиамины 5a-c были охарактеризованы на основании результатов ИК, ЯМР (^1H , ^{13}C) и масс-спектропии (APESI, EI и HRMS/ESI). Они представляют собой твердые

яркоокрашенные соединения, обладающие удовлетворительной термостойкостью. В ИК спектрах наблюдаются полосы в области характерной для колебаний связи C-N_{Ar} (3093–3107 см⁻¹). В спектре ЯМР ^1H (DMCO-d₆) резонансный сигнал протона монозамещенных тетразиновых циклов (положение 6) находится в слабом поле (10.84 м.д.), а протон диметилпиразольных циклов (положение 4') в области 6.21 м.д. В условиях электрораспыления политетразины 5a-c ионизируются в виде положительных ионов $[\text{M}+1]^+$, а при электронном ударе (70 эВ, прямой ввод, рис. 2), как и в случае три(1,2,4,5-тетразин-3-ил)амина, молекулярный ион фрагментируется с образованием стабильного дицианоцианамида (m/z 92) [6].

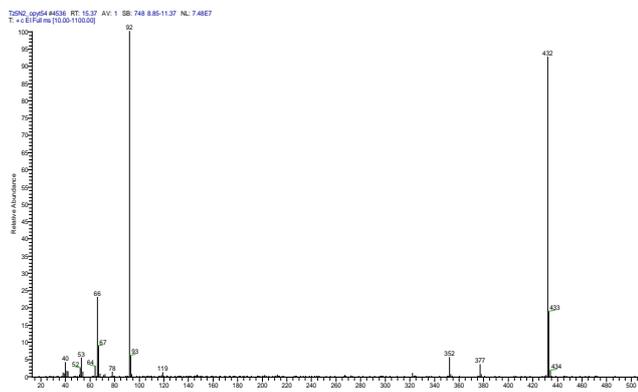


Рис. 2. Масс-спектр пентатетразинилдиаминна 5а

Сравнительная оценка политетразина 5а с ранее полученным три(1,2,4,5-тетразин-3-ил)амином показала, что усложнение структуры приводит к некоторому увеличению плотности полиазотистого материала (1.80 против 1.73 г/см³ [7]) при сохранении уровня термической стабильности (Тнир 230°C, ДСК).

Список литературы

1. Snyder C., Wells L., Chavez D., Imler G. H., Parrish D. A. Polycyclic N-Oxides: High Performing, Low Sensitivity Energetic Materials // Chem. Commun. – 2019. – Vol. 55. – P. 2461-2464.
2. Wang G., Fu Zh., Yin H., Chen Fu-X. Synthesis and Properties [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine N-Oxide Explosives // Propellants Explos. Pyrotech. – 2019. – Vol. 44. – P. 1010-1014.
3. Chen Y., Ba Sh. High Energy Density Material (HEDM) – Progress in Research Azine Energetic Compounds // Johnson Matthey Technol. Rev. – 2019. – Vol. 63. №1. – P. 51-72.
4. Rudakov G. F., Ustinova T. V., Kozlov I. B. and Zhilin V. F. Synthesis and Properties of Alkyl nitramino-1,2,4,5- Tetrazines // Chem. Heterocycl. Compd. – 2014. – Vol. 50. – P. 53-64.
5. Zhang Sh., Cheng G. and Yang H. Studies on the synthesis and properties of nitramino compounds based on tetrazine backbones // Dalton Trans. – 2020. – Vol. 49. – P. 5590-5596.
6. Rudakov G. F., Moiseenko Yu. A., Spesivtseva N. A. Synthesis of monosubstituted 1,2,4,5-tetrazines-3-amino-1,2,4,5-tetrazines // Chem. Heterocycl. Compd. – 2017. – Vol. 53 (6/7). – P. 802-810.
7. Liu Y., Zhao G., Yu Q., Tang Y., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Intermolecular weak hydrogen-bonding (Het-H-N/O): an effective strategy for the synthesis of monosubstituted 1,2,4,5-tetrazine-based energetic materials with excellent sensitivity // J. Org. Chem. – 2019. – Vol. 84. – P. 16019-16026.
8. Hartwig J. F. Evolution of a Fourth Generation Catalyst for the Amination and Thioetherification of Aryl Halides // Acc. Chem. Res. – 2008. – Vol. 41. №11. – P. 1534-1544.

УДК 662.311.11

Пономарёв А. К., Нгуен Зюи Туан, Денисюк А.П.

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ АСД-4 НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГРУПП

Пономарёв А. К., студент 5-ого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;**Нгуен Зюи Туан**, аспирант 3-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*Изучено влияние алюминия (АСД-4) на скорость горения пиротехнических композиций на основе фенолформальдегидной смолы, пластифицированной дибутилфталатом, и нитратов калия, натрия, цезия, бария и стронция с различным значением коэффициента избытка окислителя (α). Показано, что алюминий оказывает сложное влияние на скорость горения этих базовых композиций. Оно зависит от их состава, количества металла и давления.***Ключевые слова:** пиротехнические составы, алюминий АСД-4, скорость горения.

THE EFFECT OF ALUMINUM (ASD-4) ON THE BURNING RATE OF COMPOSITIONS BASED ON METAL NITRATES OF THE FIRST AND SECOND GROUPS

Ponomarev A.K., Nguyen Duy Tuan, Denisjuk A.P.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

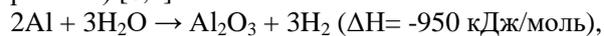
*The effect of aluminum (ASD-4) on the burning rate of pyrotechnic compositions based on phenol-formaldehyde resin plasticized with dibutyl phthalate and potassium, sodium, cesium, barium, and strontium nitrates with different oxidizer excess coefficient (α) was studied. It is shown that aluminum has a difficult effect on the burning rate of studied compositions. The effect depends on their composition, the amount of metal and pressure.***Keywords:** pyrotechnic compositions, aluminum ASD-4, burning rate.

В [1-3] были изучены закономерности горения безметалльных композиций на основе органического связующего и различных неорганических нитратов. В связи с тем, что во многих высокоэнергетических пиротехнических составах содержится металлическое горючее, необходимо было изучить влияние металлического горючего на скорость горения исследованных систем в [1-3]. Это и явилось целью работы.

Объектами исследования явились составы на основе фенолформальдегидной смолы и нитратов калия, натрия, цезия, бария и стронция. В качестве пластификатора использовался дибутилфталат. Базовые составы, в которых вводили алюминий за счет уменьшения содержания окислителя, имеют различные коэффициенты избытка окислителя: $\alpha \sim 1$ - для нитратов калия и бария, и 0,72 - для остальных нитратов. Использовался порошок алюминия (АСД-4) в количестве от 4,8% до 28,6%. Образцы изготовили с использованием вальцевания и проходного прессования. Скорость их горения определяли на цилиндрических шашках диаметром ~ 7 мм, высотой 15 мм. Заряды бронировались по боковой поверхности для того, чтобы обеспечить их горение параллельными слоями в осевом направлении. Скорость горения образцов определяли

в приборе постоянного давления в атмосфере азота в интервале давления 0,1-18 МПа [4].

Расчёты, проведённые по программе "REAL" [5], показали, при введении в базовые составы различные количества Al за счёт уменьшения количества нитратов зависимость расчётной температуры горения имеет экстремальный характер. Например, при атмосферном давлении для состава на основе нитрата калия ($\alpha \sim 1$) максимальная температура (T_{\max}) (3005K) достигается при 23,1% Al, которая на 1275 K выше, чем T_{\max} (1730K) базового состава. Значение α для этого образца равно 0,62, поэтому в составе продуктов горения нет H_2O и CO_2 , за счет которых сгорает алюминий с выделением большого количества теплоты (в диффузионном режиме) [6,7].



Влияние АСД-4 на скорость горения оценивали величиной $Z = U_{\text{мет.}}/U_0$, где $U_{\text{мет.}}$ и U_0 – скорость горения образца с металлом и без него, соответственно.

Влияние АСД-4 на скорость горения базовых составов зависит от типа нитрата, количества алюминия и давления. Так, при атмосферном

давлении для быстрогорящих составов (на основе нитратов калия и цезия с $\alpha \sim 0,72$) небольшой прирост скорости горения достигается при добавлении небольшого количества АСД-4: - для KNO_3 ($u_{max}=5,7$ мм/с, $z_{max} \sim 1,1$) и 9,1% - для $CsNO_3$ ($u_{max}=5,5$ мм/с, $z_{max} \sim 1,3$). При увеличении содержания Al, несмотря на повышение расчетной температуры горения, скорость их горения падает. Возможно, это связано с тем, что эти базовые составы быстро горят и АСД-4 при повышенном содержании в состав не успевает сгорать в зоне к примыкающей поверхности горения, из которой тепло передает к к-фазе.

Для некоторых медленногорящих образцов на основе нитрата калия (базовый с $\alpha \sim 1$) максимальная скорость горения (2,0 мм/с) наблюдается при большом (23,1%) количестве АСД-4. Это также наблюдается для образцов с нитратом натрия (базовый $\alpha \sim 0,72$) максимальная скорость (3,3 мм/с) – имеет образец с 23,1% АСД-4 (рис. 1а).

Для образцов на основе нитратов бария (базовый $\alpha \sim 0,72$ и 1) и стронция (базовый $\alpha \sim 0,72$) чем больше количество алюминия в составе, тем выше скорость горения их (рис. 1б).

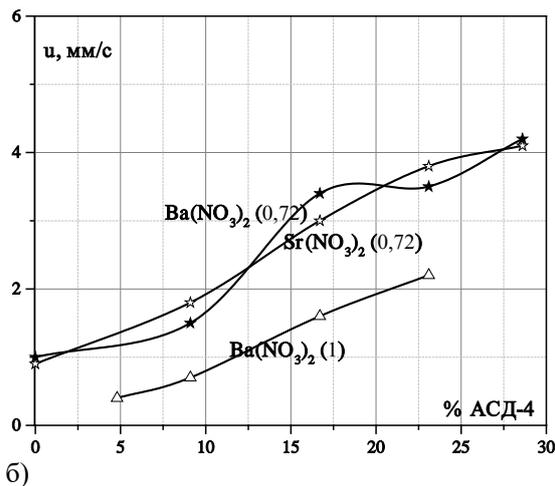
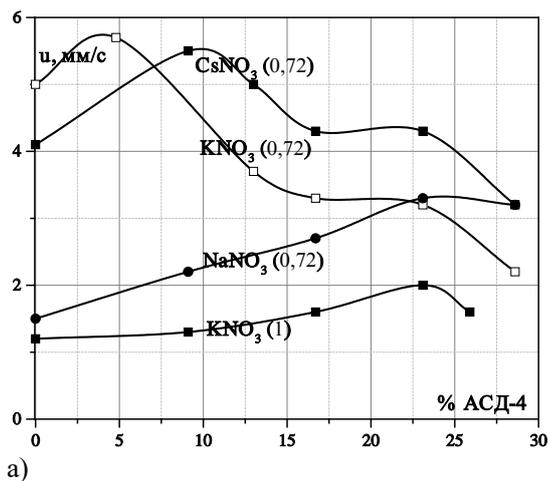


Рис. 1 Влияние количества АСД-4 на скорость горения композиций на основе нитратов различных металлов (с различным базовым значением α) при атмосферном давлении

При повышенном давлении добавление АСД-4 влияет на скорость горения образцов по другому: например, при давлении 10 МПа для образцов на основе нитрата калия (базовый $\alpha \sim 0,72$) максимальная скорость горения достигается при 16,7% АСД-4, когда достигается максимальная расчетная температура горения составов $T_{max}=2258$ К (табл.1). Для образцов на основе нитратов бария и стронция (базовый $\alpha \sim 0,72$) зависимость $u(\% Al)$ имеет

экстремальный характер (рис.2а) при 23,1% и 16,7% АСД-4, в отличие от образцов на основе нитрата натрия (рис.2б). Для образцов на основе нитрата калия (базовый $\alpha \sim 1$) максимальная скорость горения достигается при максимальной расчетной температуре, т.е. при 23,1% АСД-4. Отмечено, что скорость горения металлизированных образцов не всегда коррелируется с расчетной температурой горения (табл.1).

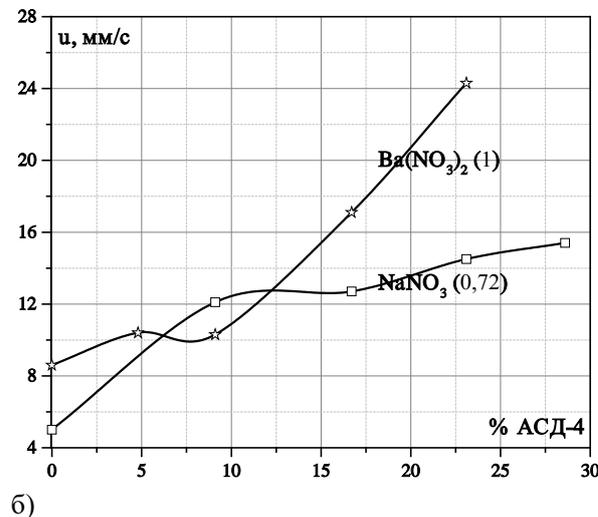
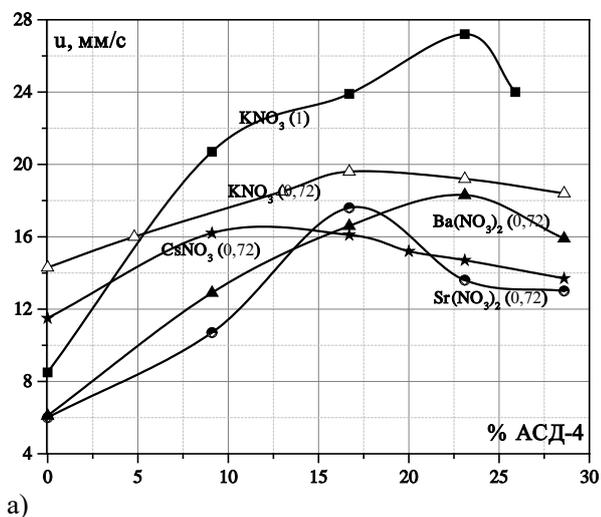


Рис. 2 Влияние количества АСД-4 на скорость горения композиций на основе нитратов различных металлов (с различным базовым значением α) при давлении 10 МПа

Таблица 1. Максимальное влияние АСД-4 на расчетную температуру и скорость горения образцов на основе нитратов различных металлов при давлении 0,1 и 10 МПа.

Базовый образец		P = 0,1 МПа					P = 10 МПа				
на основе	α	T _{max}		U _{max}		Z _{max}	T _{max}		U _{max}		Z _{max}
		% АСД-4	К	% АСД-4	мм/с		% АСД-4	К	% АСД-4	мм/с	
KNO ₃	0,72	20	2328	4,8	5,7	1,1	16,7	2558	16,7	19,6	1,4
	1	23,1	3005	23,1	2,0	1,6	23,1	3318	23,1	27,2	3,2
NaNO ₃	0,72	20	2326	23,1	3,3	2,3	41,2	2783	28,6	15,4	3,0
CsNO ₃	0,72	20	2327	4,8	5,5	1,4	25,9	2795	13,0	16,6	1,5
Ba(NO ₃) ₂	0,72	13	2862	28,6	4,2	4,2	13	3183	23,1	18,3	3,0
	1	16,7	3097	23,1	2,2	-	16,7	3621	23,1	24,3	2,8
Sr(NO ₃) ₂	0,72	13	2819	28,6	4,1	4,6	13	3060	16,7	17,6	3,0

Отметим еще один факт, в [1] показано, что для базовых образцов на зависимости скорости горения ($u=bp^v$) имеются два участка (кроме образца на основе нитрата бария $\alpha \sim 1$), значение v на первом участке значительно меньше, чем на втором [1-3]. Добавление алюминия АСД-4 может как усиливать слабую зависимость (на первом участке), так и ослаблять сильную (на втором участке). Так, например, у базового образца на основе нитрата калия ($\alpha \sim 0,72$) значение v равно 0,16 на первом и 0,48 на втором участке, а для образца с АСД-4 они равны 0,24 и 0,42, соответственно. Для некоторых образцов (на основе нитрата калия $\alpha \sim 1$ и на основе нитрата натрия $\alpha \sim 0,72$) с введением большого количества АСД-4 значение v не изменяется.

Из анализа полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- чем выше скорость горения базового состава, тем меньше влияние на неё оказывает алюминий;
- однозначной зависимости скорости горения составов с АСД-4 от расчетной температуры горения не наблюдается.
- введение алюминия в базовые составы влияет на их зависимость $u(p)$.

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. Nguyen Duy Tuan, Vladimir A.Sizov, Anatoly P. Denisjuk. Combustion regularities of propellant on the basis of nitrates of various metals // Proceedings of the 21st Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. Ntrem - Pardubice, Czech Republic – 2018 – P. 1112-1116.

3. Нгуен Зюи Туан, Ли Хунг, Денисюк А.П. Закономерности горения систем на основе нитратов калия, цезия и свинца // Успехи в химии и химической технологии – 2018 – XXXII, №10 – С. 124-126.

4. Денисюк, А.П. «Определение баллистических характеристик и параметров горения порохов и ТРТ»: лабораторный практикум: Учебное пособие / А.П. Денисюк, Ю.Г. Шепелев. – М.: РХТУ, 2009. –136 с.

5. Белов, Г.В. Программный комплекс "REAL" для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления. МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2003.

6. Мальцев, В.М. Основные характеристики горения / В.М. Мальцев, М.И. Мальцев, Л.Я. Кашпоров - Москва: Химия, 1977. - 320 с.

7. S Rafi Ahmad. Laser Ignition of Energetic Materials / S Rafi Ahmad, Michael Cartwright – 2014, 304 с.

УДК 662.426

Рыбалко Д.С., Кузнецов Д.А., Ильичева Н.Н., Пчелинцев К.А.

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВОГО КАУЧУКА НИТРАТАМИ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Рыбалко Дарья Сергеевна, студентка 5 курса инженерного химико-технологического факультета;
Кузнецов Данила Андреевич, студент 6 курса инженерного химико-технологического факультета;
Ильичева Наталья Николаевна, вед. инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений инженерного химико-технологического факультета, e-mail: nilicheva@muctr.ru;
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп. 1
Пчелинцев Константин Александрович, ведущий инженер-технолог;
 Федеральный центр двойных технологий «Союз»
 140090, Дзержинск, Московская область, ул.Академика Жукова, 42, Россия

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние пластификаторов на основе нитратов простых эфиров на температуру стеклования полиэфируретанового каучука. Показано, что экспериментальные значения температуры стеклования удовлетворительно соответствуют рассчитанным по уравнению Коучмана-Караши зависимостям.

Ключевые слова: температура стеклования, пластификатор, нитраты спиртов, полиуретаный каучук.

PLASTICATION OF POLYESTERURETHANE RUBBER BY NITRATES OF ETHERS

Rybalko D.S., Kuznetsov D.A., Ilicheva N.N., Pchelincev K.A.*

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

*FCDT "Souz", Moscow region, Dzerzhinck, st. Akademik Zhukov, 42, Russia

Using the method of differential scanning calorimetry, the effect of plasticizers based on ether nitrates on the glass transition temperature of polyether urethane rubber was studied. It is shown that the experimental values of the glass transition temperature satisfactorily correspond to the dependences calculated according to the Kouchman-Karash equation.

Key words: glass transition temperature, plasticizer, nitrates of ethers, polyurethane rubber.

Изучено влияние содержания пластификаторов на основе нитратов простых эфиров (НЭ) с кислородным индексом не ниже 0,5 на температуру стеклования полиэфируретанового каучука. Структурные формулы нитратов простых эфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1. Перспективные пластификаторы

Шифр	Название	Структурная формула	Молекулярная масса
НЭ1	1,2,7-тринитрокси-4-оксагептан (C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₁₀)		285
НЭ2	1,2,6-тринитрокси-4-оксагексан (C ₅ H ₉ N ₃ O ₁₀)		271
НЭ3	1-азидо-2,6-динитрокси-4-оксагексан (C ₅ H ₉ N ₅ O ₇)		251
НЭ4	1,5-динитрокси-3-оксагексан, 1,5-динитрокси-2-метил-3-оксапентан (C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₇) эквимолекулярная смесь изомеров		210

В качестве полимерного компонента использовали полиэфируретановый каучук (ПЭУ) на основе сложного олигоэфирдиола полиэтиленбутиленгликоль-адипината и толуилеңдиизоцианата. Смешение каучука с пластификатором проводили способом прямого набухания. Содержание пластификатора в смесях изменялось от 20 до 90% масс.

Для определения температуры стеклования (T_c) использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC822^c Mettler Toledo. Калибровку

калориметра проводили с помощью эталонных образцов индия и цинка. Образцы для исследований помещали в алюминиевую кювету объемом 40 мкл, охлаждали до -100°C , а затем нагревали со скоростью 10 К/мин в атмосфере азота. Расчет температуры стеклования и изменения теплоемкости проводили с использованием программного обеспечения STAR Mettler Toledo.

Зависимости температуры стеклования ПУ от содержания пластификатора приведены на рисунках 1 а-г.

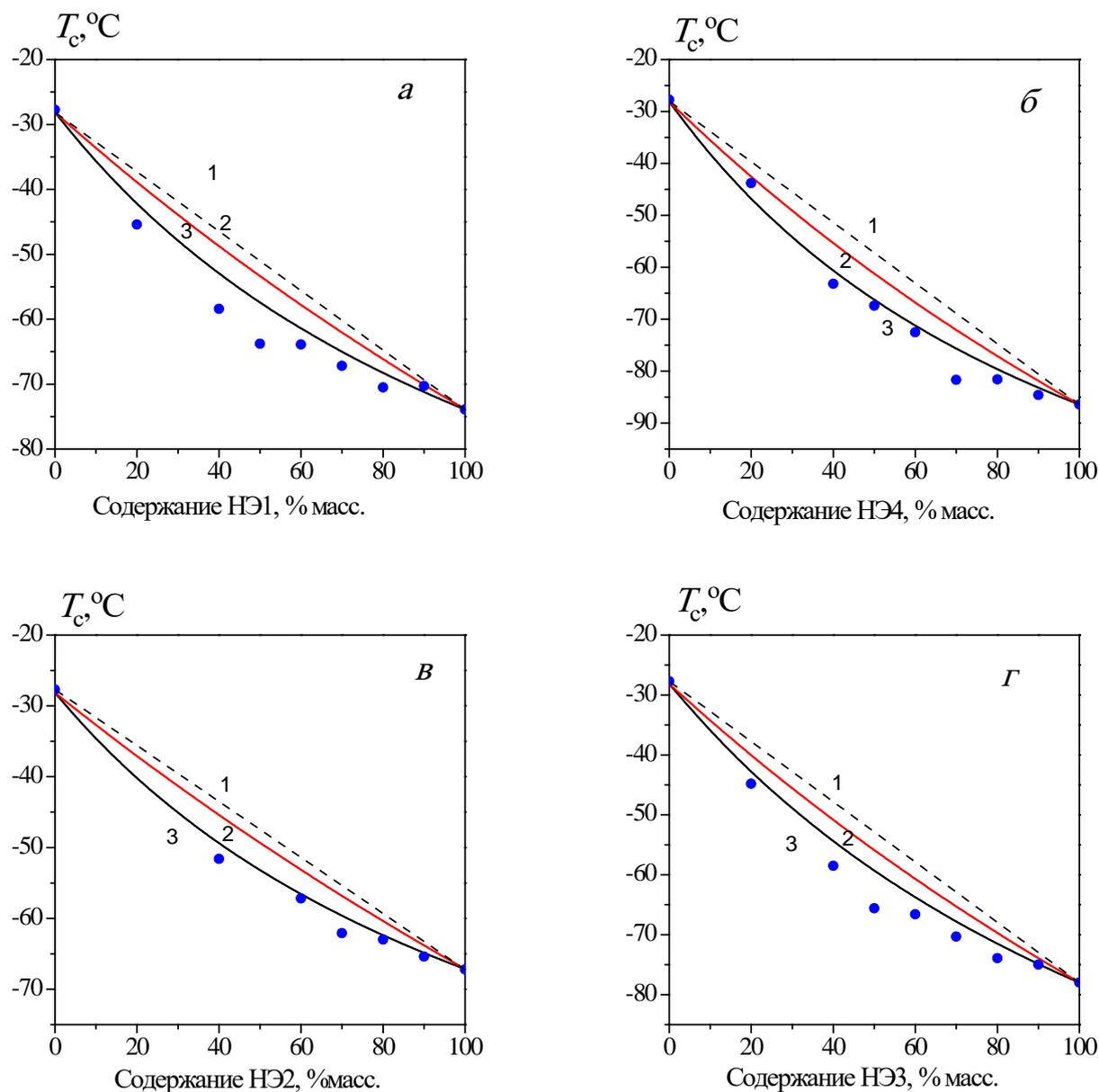


Рисунок 1 – Зависимость температуры стеклования полиэфируретана от концентрации НЭ1 (а), НЭ4 (б), НЭ2 (в) и НЭ3 (г): 1 – аддитивная зависимость; 2 – расчет по уравнению Фокса; 3 – расчет по уравнению Коучмана-Караша; • – экспериментальные значения.

Существует несколько способов расчета температуры стеклования пластифицированных полимеров, основанные на знании свойств чистых компонентов. В работе для прогнозирования влияния пластификатора на температуру стеклования каучука использовали уравнение Фокса [1]:

$$1/T_c = w_1/T_{c1} + w_2/T_{c2} \quad (1),$$

и уравнение Коучмана и Караша [2]:

$$\ln T_c = (w_1 \Delta C_{p1} \ln T_{c1} + w_2 \Delta C_{p2} \ln T_{c2}) / (w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}) \quad (2)$$

где w_1 , w_2 – массовые доли, T_{c1} , T_{c2} – температура стеклования, ΔC_{p1} , ΔC_{p2} – изменение теплоемкости, индексы 1 и 2 относятся к пластификатору и полимеру, соответственно.

Экспериментальные зависимости температуры стеклования от содержания пластификатора в ПЭУ удовлетворительно согласуются с зависимостью, рассчитанной по уравнению Коучмана – Караша, для всех исследованных композиций. Отклонение экспериментальных значений от линейно интерполированных и зависимости, полученной по уравнению Фокса, составляет, например, при содержании пластификатора в ПЭУ 60% 6~9 и 4~6 градусов, соответственно, в зависимости от вида пластификатора. В работе [3] изучено влияние нитроэфирных пластификаторов на температуру стеклования полигликольдипината. По отклонению экспериментальных значений T_c от линейно

интерполированных и вычисленных по уравнению Фокса авторы судили о межмолекулярном взаимодействии нитроэфирных пластификаторов с полигликольдипинатом. В качестве критерия был выбран параметр K из уравнения Дженкеля-Хенсча [4]:

$$T_c = w_1 T_{c1} + w_2 T_{c2} + K w_1 w_2 \quad (3)$$

Этот параметр характеризует степень взаимодействия пластификатора с полимером. Было показано, что значения K обратно пропорциональны значениям T_c пластификатора [3].

По полученным экспериментальным значениям T_c пластифицированных ПЭУ, с помощью уравнения Дженкеля-Хенсча был рассчитан параметр K и со статистической вероятностью, равной 0,95, определен доверительный интервал (таблица 2).

Таблица 2. Параметр взаимодействия K композиций полиэфируретановый каучук—пластификатор

Пластификатор	Характеристики стеклования		Параметр взаимодействия K
	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	
НЭ-1	-74	0,91	-43,5±9,8
НЭ-3	-78	0,85	-41,2±6,5
НЭ-4	-86	0,94	-43,8±3,9
НЭ-2	-67	0,94	-27,4±6,4

Композиции на основе ПЭУ, пластифицированные НЭ-1, НЭ-3 и НЭ-4, имеют практически одинаковые значения параметра взаимодействия K , которые ~ 1,6 раза больше параметра K , рассчитанного для системы ПУ/НЭ-2. Этот факт может свидетельствовать о меньшей молекулярной подвижности пластификатора НЭ-2, имеющего более высокую температуру стеклования. Знак «минус» у параметра K свидетельствует о том, что исследованные пластификаторы эффективно снижают T_c ПЭУ.

Таким образом, проведено сравнение экспериментальных значений температуры стеклования композиций на основе ПЭУ, содержащих нитраты простых эфиров, с зависимостями Фокса и Коучмана-Караша, для расчета которых использовали индивидуальные характеристики стеклования пластификатора и полимера. Установлено удовлетворительное соответствие экспериментальных значений T_c пластифицированного ПЭУ рассчитанным по уравнению Коучмана-Караша. Рассчитан параметр взаимодействия пластификаторов с ПЭУ.

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам лаборатории ИОХ РАН под руководством Лукьянова О.А. за предоставленные образцы пластификаторов и гл.специалисту РХТУ им. Д.И. Менделеева профессору Лотменцеву Ю.М. за консультации при написании статьи.

Список литературы

1. Fox T.G. Influence of diluent and copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. // Bull. Am. Phys. Soc. –1956 – V.1 – P. 123.
2. Couchman P.R., Karasz F.E. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperatures. // Macromolecules –1978– V.11– P. 117-119.
3. Minn-Shong. Compatibility of Cross-Linked Polymers with Plasticizers by Glass Transition Temperature Measurement and Swelling Tests. // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1981 – V.19 – P. 1767-1779
4. Jenkel E., Heusch R. Die Erniedrigung der Einfriertemperatur organischer Glaser durch Lösungsmittel. // Colloid Polym. Sci. –1953– V.130– P. 89-105.

УДК 662.352:662.311.11

Соколова А.Д., Сизов В.А., Денисюк А.П.

ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ НА СКОРОСТЬ И ПАРАМЕТРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОКАЛОРИЙНОГО ПОРОХА

Соколова Алена Дмитриевна, студентка пятого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: alenasklva@gmail.com

Сизов Владимир Александрович, к.т.н., 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

Исследовано влияние комбинированного катализатора (салицилат меди и салицилат никеля в соотношении 1:2,3) с углеродными нанотрубками на закономерности горения высококалорийного пороха ($Q_{ж} = 5218$ кДж/кг). Введение катализатора увеличивает скорость горения в 3,4–4,7 раз за счет значительного увеличения количества тепла, поступающего из зоны над поверхностью горения в к-фазу. Данный катализатор увеличивает температуру поверхности и температуру горения, а также оказывает сложное влияние на температурный профиль зоны первичного пламени.

Ключевые слова: баллиститный порох, углеродные нанотрубки, катализатор горения, скорость горения, температурный профиль.

INFLUENCE OF THE BALLISTIC MODIFIER WITH CARBON NANOTUBES ON THE BURNING RATE AND THE BURNING WAVE PARAMETERS OF HIGH-ENERGY PROPELLANT

Sokolova A.D., Sizov V.A., Denisyuk A.P.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Influence of a ballistic modifier – copper salicylate and nickel salicylate (at a ratio of 1:2,3) with carbon nanotubes on the combustion regularities of the high-energy propellant ($Q_l = 5218$ kJ/kg) was studied. Burning rate increases by 3,4–4,7 times due to significant rise of the heat supplied to the C-phase from the zone above the burning surface. Ballistic modifier increases the surface temperature and maximum combustion temperature and provides a complex effect on temperature distribution in the gaseous zone.

Keywords: double-base propellant, carbon nanotubes, burning rate modifier, burning rate, temperature distribution.

Известно, что введение катализаторов в баллиститные пороха позволяет регулировать скорость горения и зависимость ее от давления и начальной температуры заряда, что значительно повышает их эффективность. В качестве катализаторов применяют неорганические и органические соли переходных металлов. Влияние катализаторов на скорость горения высококалорийных порохов без дополнительных пластификаторов проявляется только при добавлении в состав сажи [1, 2]. Роль сажи заключается в образовании совместно с конденсированными продуктами распада нитроцеллюлозы углеродного каркаса, на котором происходит накопление частиц катализатора без их агломерации [3]. С увеличением давления эффективность действия комбинированного катализатора снижается, в результате чего уменьшается показатель степени ν в законе скорости горения $U = Vr^\nu$ [4].

В работах [5,6] показано, что использование вместо сажи углеродных нанотрубок (УНТ) позволяет заметно усилить катализ горения баллиститных порохов различной калорийности. Это

связано с тем, что УНТ обладают большей теплопроводностью по сравнению с сажей, а также образуют более разветвленный каркас, который покрывает практически всю (~85-95 %) поверхность горения пороха, что способствует более активному накоплению частиц катализатора и, следовательно, большей его эффективности. В проведенных ранее исследованиях не изучено влияние катализаторов на параметры волны горения, что не дает возможности экспериментально оценить ускорение реакций в зоне над поверхностью горения, поэтому целью настоящей работы явилось изучение влияния комбинированного катализатора на скорость и температурный профиль в волне горения высококалорийного пороха.

В данной работе были изучены скорость и параметры волны горения высококалорийного модельного пороха А, состоящего из 49% НЦ, 49% НГЦ, 1% ДФА и 1% индустриального масла. В качестве катализатора использовали салицилаты меди и никеля в соотношении 1:2,3. Как углеродный материал использовали многостенные углеродные нанотрубки «Таунит-МД» (Т-МД) производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов). Добавки вводили

сверх 100%, катализатор – в количестве 4%, Т-МД – в количестве 2%.

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 их горения датчиком давления. Эффективность действия добавок оценивалась величиной $Z = U_k/U_0$ – отношением скорости горения пороха с катализатором к скорости горения без него. Катализатор с нанотрубками увеличивает скорость горения при 0,4 МПа в 4,7 раз, а при 4 МПа – в 3,4 раза. Значение ν с ростом давления уменьшается от 0,74 до 0,48 (табл. 1, рис. 1).

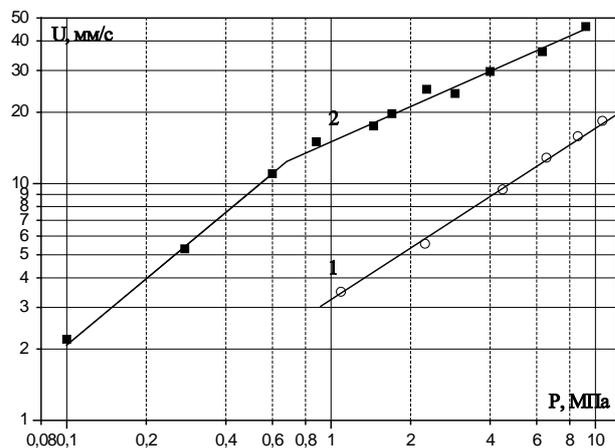


Рисунок 1 – Влияние комбинированного катализатора на скорость горения: 1- без добавок; 2 – 4% кат. + 2% Т-МД

Таблица 1. Параметры горения пороха А с комбинированным катализатором

Катализатор	Закон скорости горения $U=Br^\nu$			$U_{0,4}$, мм/с	$Z_{0,4}$	U_4 , мм/с	Z_4
	B	ν	Δp , МПа				
Без катализатора	3,16	0,74	1 – 10	1,6	-	8,8	-
4% кат. + 2% Т-МД	15,67	0,80	0,1 - 1	7,5	4,7	29,7	3,4
	15,26	0,48	1 - 10				

Температурный профиль при горении образцов определяли по методике [4] с помощью тонких (3-5 мкм) ленточных вольфрам-рениевых термопар П-образной формы с плечом ~1 мм. За T_{II} принималась точка характерного перегиба, соответствующая перехода спая термопары из к-фазы в газовую. 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_d и l_d – температура пародымогазовой зоны 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_{II} до T_{max} (табл. 2).

Температурный профиль топлива А был получен ранее в [7]. Изучение параметров волны горения пороха проводилось при давлении 0,4 МПа, т.к. в этом случае ошибки измерения температуры спаем термопары, обусловленные инерционностью термопары, незначительны. Скорость горения при данном давлении составляет 7,5 мм/с ($Z = 4,7$).

Из табл. 2 видно, что катализатор существенно (на 65 К) увеличивает температуру поверхности T_{II} . Температура дымогазовой зоны катализированного образца не изменяется по сравнению с базовым порохом.

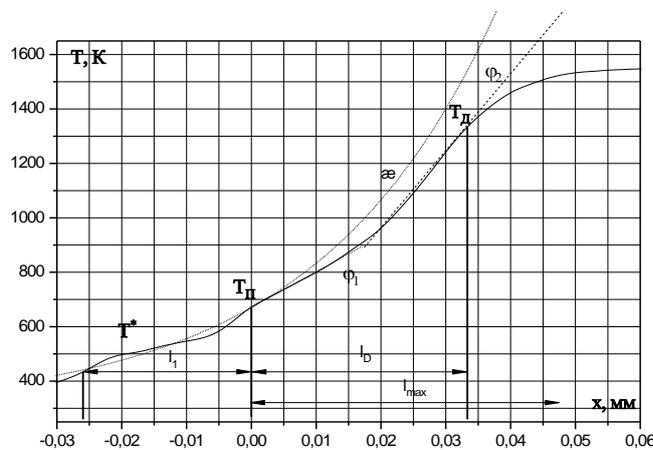
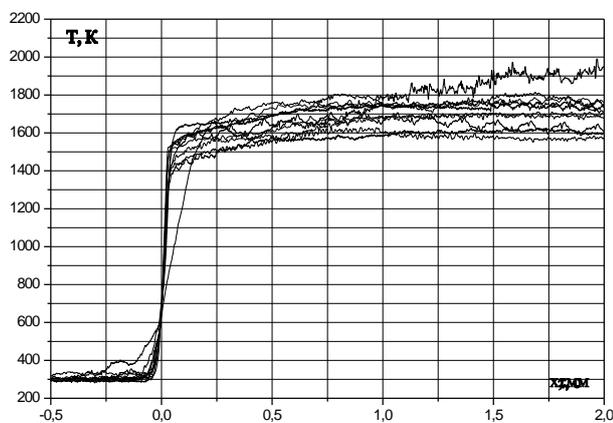


Рисунок 2 – Температурный профиль в волне горения топлива А с 4% кат. + 2% Т-МД при давлении 0,4 МПа ($U = 7,5$ мм/с; $Z = 4,7$)

Таблица 2 - Параметры температурного профиля в волне горения образцов при $p = 0,4$ МПа ($T_0 = 293$ К).

Состав	T^*		$T_{п}$, К	$\varphi \cdot 10^{-4}$, К/см	T_d		$T_{max}(T_r)$		$\alpha \cdot 10^3$ см ² /с
	К	I_1 , мм			К	I_d , мм	К	I_{max} , мм	
А	404	0,022	602	9,5	1362	0,102	1390	0,88	1,7
А + 4% №42-1 + 2% Т-МД	432	0,021	667	13,1	1332	0,033	1720	0,70	1,6

Кроме того, максимальная температура газовой зоны образца с катализатором (1720 К) выше, чем базового образца (1390 К) на ~300 К, а расстояние от $T_{п}$ до T_{max} для катализированного состава, несмотря на значительно большую (в 4,7 раз) скорость оттока газов от поверхности горения, даже несколько меньше. Это свидетельствует о том, что катализатор с УНТ оказывает сильное влияние на скорость реакций в зоне каркаса.

Для определения ведущей зоны горения необходимо составить тепловой баланс к-фазы:

$$c_p \cdot (T_{п} - T_0) = Q_k + q_{\lambda},$$

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 определены значения $T_{п}$ и φ , слагаемое q_{λ} рассчитано по φ . Значение Q_k для пороха с катализатором рассчитать невозможно, т.к. неизвестен коэффициент теплопроводности каркаса, из которого тепло поступает в к-фазу. Но известно, что коэффициент теплопроводности углеродного каркаса (λ_k) значительно (до 15 раз) превышает коэффициент теплопроводности газа (λ_r) [3], и при значении $Z \geq 3$ $q_{\lambda} = c_p \cdot (T_{п} - T_0) = 0,8-0,9 \cdot Q$. Тогда получаем, что λ_k для топлива с Т-МД составляет $(25,0-28,2) \cdot 10^{-4}$ Дж/К·см·с, что в 3,5-4 раза выше λ_r ($\lambda_r = 7,1 \cdot 10^{-4}$ Дж/К·см·с). Дополнительным подтверждением ведущей роли каталитических реакций на каркасе являются данные по расчету скорости тепловыделения в зоне над поверхностью горения для базового образца и образца с катализатором, которая обратно пропорциональна времени завершения восстановления NO₂ до NO в зоне от $T_{п}$ до T_{NO} ($T_{NO} = 1035$ К).

Скорость оттока газов находили из закона сохранения массы: $U_k \rho_k = U_r \rho_r$, индексы "к" и "г" относятся к к-фазе и газовой зоне, соответственно. Плотность газов $\rho_r = \rho_0 r T_0 / p_0 T$, где T – средняя температура на участке от $T_{п}$ до T_{max} , и $\rho_0 = M/22400$, г/см³; M – средняя молекулярная масса пороховых газов, рассчитанная в программе "REAL". Время

пребывания $\tau_d = I_{NO}/u_r$, где I_{NO} – расстояние до T_{NO} . При вводе катализатора с Т-МД время достижения температуры T_d уменьшается в ~20 раз, т.е. скорость тепловыделения увеличится в ~20 раз.

Таким образом, катализатор с Т-МД значительно увеличивает скорость горения (в 4,7 раз при давлении 0,4 МПа, в 3,4 раза – при 4 МПа) по сравнению с базовым составом за счет значительного увеличения количества тепла, поступающего из зоны над поверхностью горения (каркаса) в к-фазу.

Список литературы

1. Андросов А.С., Денисюк А.П., Токарев Н.П., Фоминов К.Г. О роли отдельных компонентов при катализе горения баллистических порохов // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 11, № 1. – С. 18-26.
2. Денисюк А.П., Марголин А.Д., Токарев Н.П., Хубаев В.Г., Демидова Л.А. Роль сажи при горении баллистических порохов со свинецсодержащими катализаторами // Физика горения и взрыва. – 1977. – Т. 13, № 4. – С. 576-584.
3. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т. 31, № 2. – С. 32-40.
4. Денисюк А.П., Е Зо Тве, Сизов В.А. Влияние сажи на скорость и параметры волны горения высококалорийного пороха // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 8. – С. 100-105.
5. 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.30, №8. – С.16-20.
6. 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.
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.

УДК 544.452, 544.43

Смирнова А. Д., Филатов С.А., Рудаков Г. Ф., Синдицкий В. П.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 1,3,5,5-ТЕТРАНИТРОГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Смирнова Анастасия Дмитриевна, аспирантка 2 года кафедры Химии и технологии органических соединений азота;

Филатов Сергей Анатольевич, м.н.с. кафедры Химии и технологии органических соединений азота;

Рудаков Геннадий Федорович, старший преподаватель 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
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Проведено исследование термической стабильности 1,3,5,5-тетранитрогексагидропиримидина (TNDA) в жидкой фазе в изотермических условиях. Оказалось, что распад TNDA сопровождается сильным автокатализом. Предложен механизм автокатализа. Термопарные исследования позволили определить температуру поверхности и установить механизм горения TNDA. Показано, что именно реакция автокатализа при температуре поверхности контролирует скорость горения.

Ключевые слова: термическое разложение, 1,3,5,5-тетранитрогексагидропиримидин, горение.

THERMAL DECOMPOSITION 1,3,5,5-TETRANITROHEXAHYDROPYRIMIDINE IN LIQUID PHASE

Smirnova A. D., Filatov S. A., Rudakov G. F., Sinditskii V. P.

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

The thermal stability of 1,3,5,5 tetranitrohexahydropyrimidine (TNDA) in liquid phase under isothermal conditions was studied. It was turned out that the TNDA decomposition is accompanied by strong autocatalysis. The mechanism of autocatalysis was proposed. The surface temperature and combustion mechanism of TNDA were established with help of thermocouple studies. It was shown that the autocatalysis reaction at the surface temperature controls the burning rate.

Key words: thermal decomposition, 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine, combustion

Энергетические характеристики взрывчатых веществ зависят от энтальпии образования вещества и сбалансированности ее состава. В большинстве случаев в молекуле энергетического материала содержится избыток горючих фрагментов. Улучшение кислородного баланса достигается увеличением количества нитрогрупп в молекуле. Одним из опробованных путей является замена нитраминной группы на гем-динитрометильный фрагмент. Хорошо известным примером служит 1,3,5,5-тетранитрогексагидропиримидин (TNDA или DNNC) (Рис. 1) — аналог известного взрывчатого вещества 1,3,5-тринитро-1,3,5-триамина (RDX).

Впервые TNDA был получен в начале 80-х годов XX века [i] и был запатентован как компонент для взрывчатых составов и ракетных топлив [ii]. TNDA обладает высокой плотностью - 1.82 г/см³ (при 23°C), положительной энтальпией образования 12.7 ккал/моль, что обеспечивает высокую скорость детонации 8.73 км/с и давление детонации 34 ГПа[i]. В последующих работах был сделан рентгеноструктурный анализ TNDA [iii], согласно которому вещество кристаллизуется в ромбической сингонии с плотностью 1.80 г/см³. Данные об энтальпии образования TNDA у других авторов также несколько ниже - 2 ккал/моль [iv]. Тем не

менее, очевидно, что по энергетическим характеристикам TNDA превосходит RDX, а более низкая чувствительность к механическим воздействиям делает это вещество довольно привлекательным для исследователей во многих странах [v, vi, vii, viii, ix]. В РХТУ им. Д.И. Менделеева [x] разработана эффективная схема синтеза 1,3,5,5-тетранитрогексагидропиримидина с суммарным выходом 46%, что значительно превосходит выходы 15% и 35% по предложенным в литературе методам [i, xi, v, xii].

Согласно данным ДСК температура плавления TNDA лежит в интервале 151-154°C [i] (153.3-153.8°C [xiii]), теплота плавления 5.34 ккал/моль [xiii]. Температура разложения TNDA (219 °C при 10°C/мин [x]) сопоставима с температурой разложения RDX. Тепловой эффект разложения TNDA составляет 714 ккал/кг [xiv]. Согласно ТГА в интервале между плавлением и разложением потеря массы составляет 57% [vii] или 81% [xiv], еще 18% потери массы [vii] не сопровождается выделением тепла.

Исследование термолитиза с использованием Фурье-инфракрасной спектроскопии с быстрым сканированием показало, что NO₂ является основным начальным продуктом пиролиза TNDA

[xv]. В последующей работе [xvi] авторы при моделировании горения TNDA быстрым нагревом навески и «закаливанием» продуктов распада в холодном Ag показали, что начальными продуктами являются NO_2 и CO_2 , а после сгорания (скорее всего, после теплового взрыва) резко возрастает содержание NO_2 , CH_2O , NO и CO_2 , а также появляются в меньших концентрациях N_2O , CO , HONO и HCN . Диссонансом с этими результатами оказались данные работы [xiv], в которой обнаружили кинетический дейтерийный эффект (КДИЭ), то есть снижение скорости разложения TNDA при замене водорода на дейтерий. Авторы сделали вывод, что разрыв связи C-H контролирует экзотермическое распространение процесса разложения.

Кинетические параметры разложения TNDA определяли в неизотермических условиях методом ТГА[vii] ($E_a=36.6$ ккал/моль, $\log A = 14.28$) и с помощью ДСК при постоянной температуре [xiv]. В последнем случае авторы указывают, процесс разложения имеет автокаталитический характер: начальный эндотермический процесс имеет энергию активации $E_a=40.6$ ккал/моль, а стадия ускорения - 24.9 ккал/моль. Однако в работе приводятся только один набор констант для автокаталитической стадии, которые на порядок превосходят константы скорости, полученные в неизотермических условиях с помощью ТГА. Таким образом, несмотря на длительную историю изучения TNDA, нет однозначного механизма разложения, не ясна природа автокатализа, не ясны кинетические параметры разложения. Целью настоящего исследования было изучение термического распада в

изотермических условиях, которое может дать более ясную картину процесса.

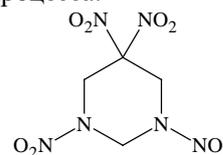


Рис. 7. Структурная формула TNDA

Исследуемое вещество было получено по методике [x] и было хроматографически чистым. Согласно рентгеноструктурному анализу [iii] молекула TNDA нелинейна: пиримидиновый цикл находится в конформации кресла, подобно триазинному циклу RDX.

Дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) проводили в диапазоне температур 30—400°C с помощью микрокалориметра DTAS-1300 при различных скоростях нагрева и массе навесок 1-3 мг. Методом Киссинджера [xvii] по максимуму тепловыделения при разных скоростях нагрева в предположении, что реакция протекает по 1 порядку были рассчитаны константы скорости TNDA, которые описываются уравнением $k(\text{с}^{-1})=1.2 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-17950/T)$ с энергией активации 35.7 ккал/моль. Кинетические данные оказались близки к данным, полученным с помощью ТГА [vii]. Опыты по термораспаду TNDA в изотермических условиях проводились в интервале температур 160-180°C в манометре Бурдона ($m/V \sim 10^{-3}$ г/см³). Распад протекает с ускорением, при этом выделяется большое количество газов ~620 см³/г (7.4 моль/моль). При охлаждении конденсируется ~130 см³/г газов (1.6 моль/моль), на дне сосуда находится жёлтый расплав, бурые газы отсутствуют.

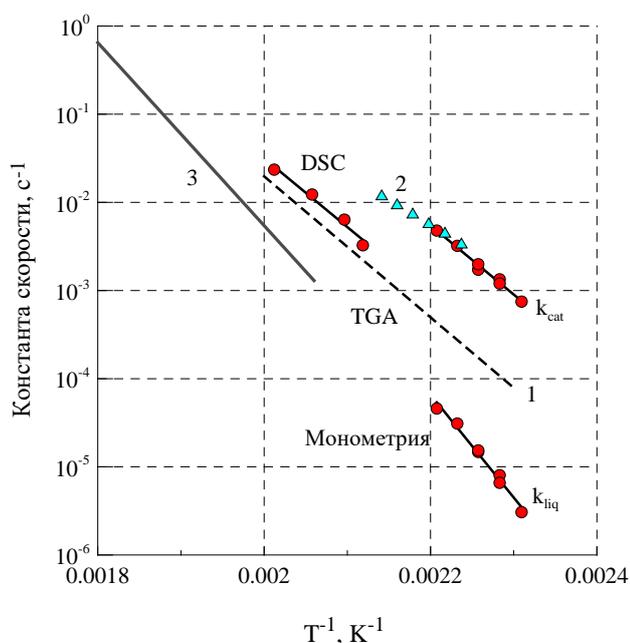


Рис. 8. Сравнение кинетики разложения TNDA в неизотермических (ДСК, 1[vii]) и изотермических (k_{liq} , k_{cat} , 2[xiv]) условиях с кинетикой разложения RDX в жидкой фазе[xviii]

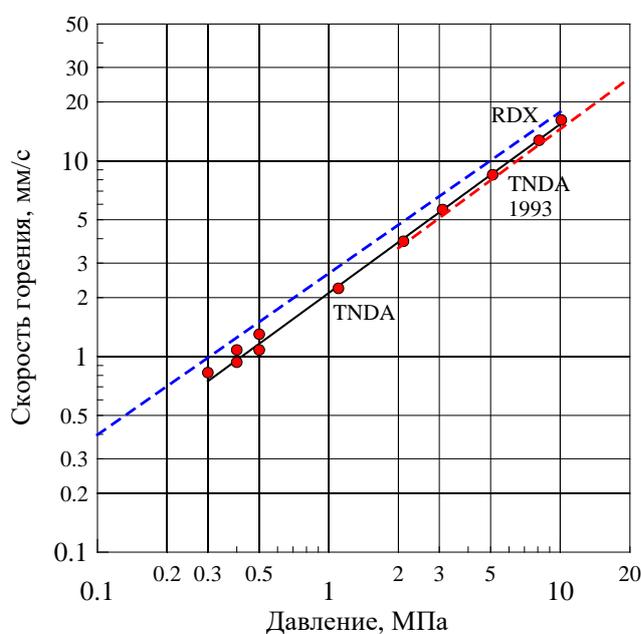


Рис. 9. Сравнение скоростей горения TNDA с ранее полученными результатами [xvi] и RDX.

Кривые газовыделения только до глубин разложения 0.15 описываются уравнением первого порядка с автокатализом, затем ускорение становится еще больше. Константы скорости не автокаталитической стадии разложения вещества ($k_{liq}=3.1 \cdot 10^{21} \cdot \exp(-26865/T)$) с энергией активации 53.4 ккал/моль (Рис. 2) характеризуют начальный распад в жидкой фазе. Полученные константы сопоставимы с константами разложения RDX, экстраполированными с более высоких температур [xviii], что указывает на сходство начальной стадии разложения. Константы скорости автокатализа ($k_{cat}=9.8 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-18056/T)$) практически совпадают с данными изотермического разложения в условиях ДСК [xiv], однако энергия активации получилась больше - 35.9 ккал/моль.

Один из возможных механизмов нитрования в жидкой фазе предполагает предварительное окисление субстрата ионом нитрония или нитрозония с промежуточным образованием катион-радикала. Совершенно очевидно, что в расплаве TNDA при высоких температурах также могут образовываться ионы нитрозония из отщепляющихся на первой стадии оксидов азота: $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO^+NO_3^-$. Окислительно-восстановительное взаимодействие исходной молекулы TNDA и иона нитрозония приведет к образованию катион-радикала, который, выбрасывая протон, превращается в радикал. Атом углерода, у которого наиболее подвижные протоны, находится между двумя нитраминными группами. Дальнейшее разрушение радикала приводит к образованию полимера из динитроалкильного фрагмента и N_2O , NCO и $HONO$ из нитраминной части.

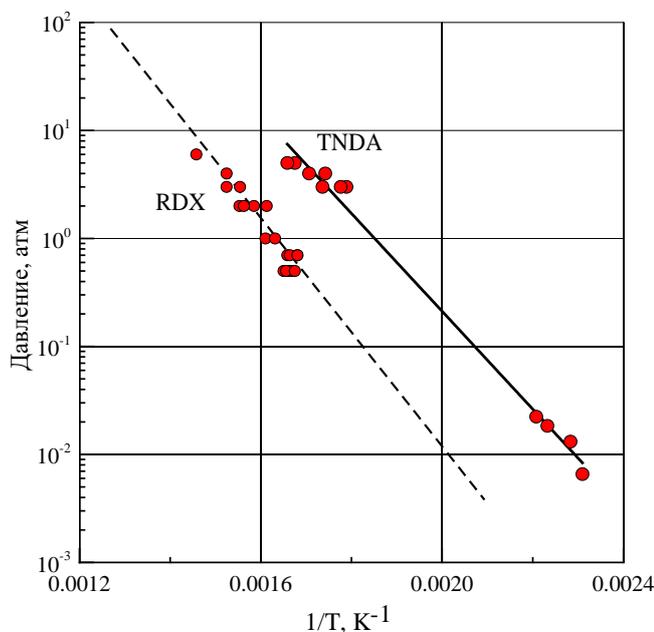


Рис. 10. Сравнение температур поверхности TNDA и RDX

Взаимодействие азотной и азотистой кислоты воспроизводит автокатализатор. Такой механизм согласуется с первоначальным процессом отщепления NO_2 и объясняет участие атома водорода в скоростьопределяющей стадии. Количество газообразных продуктов (6.5 молей, 79% от массы вещества, 1 молекула конденсирующейся воды) близко к данным манометрии и согласуется с потерей массы в эксперименте ТГА [xiv]. Отсутствие NO_2 в манометрических опытах можно связать с реакцией $NO_2 + NCO \rightarrow N_2O + CO_2$.

Горение TNDA исследовалось в интервале 2-25 МПа французскими исследователями [xvi]. Оказалось, что TNDA имеет закономерности горения близкие к горению аналога RDX. На основании Фурье-спектроскопических данных по разложению этих веществ авторы [xvi] сделали вывод, что в обоих случаях скорость горения контролируется реакциями NO_2 и CH_2O в первом пламени. Отметим, что ранее была доказана ведущая роль конденсированной фазы в горении RDX [xix].

В данной работе горение TNDA изучали в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 литра в интервале давлений 0.1 – 10 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования 1.7 г/см^3 (0.94 от максимальной теоретической плотности). TNDA начинает устойчиво гореть с 0.3 МПа, его скорость горения ($u=0.75 \cdot P^{0.86}$) практически полностью совпадает с ранее полученными данными [xvi] и слегка ниже скорости горения нитрамина RDX (Рис. 3).

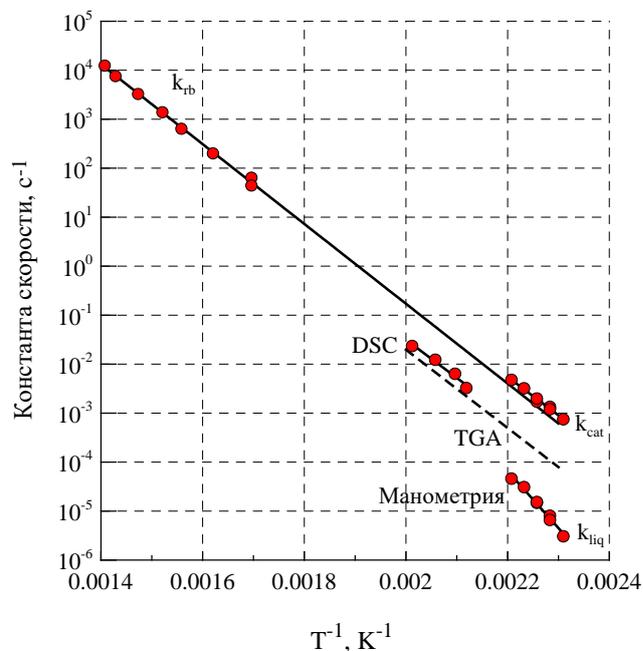


Рис. 11. Кинетика ведущей реакции горения TNDA (k_{fb}) и разложения в неизотермических (DSC, TGA) и изотермических условиях (k_{liq} , k_{cat})

В работе с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар было исследовано распределение температуры в волне горения TNDA при давлениях 0,3, 0,4 и 0,5 МПа. Термопарные исследования показали, что газовая фаза имеет двухпламенную структуру. При давлении 0,3 МПа наблюдается только первое пламя, температура которого не превышает 800 °С. Второе высокотемпературное пламя загорается уже при 0,4 МПа, однако и при 0,5 МПа между поверхностью и высокотемпературным пламенем есть участок 0,1-0,15 мм с низким градиентом температуры. Как видно из Рис. 4 температура поверхности TNDA значительно ниже, чем температура поверхности RDX [xx]. Если объединить термопарные данные с начальным давлением в манометре Бурдона, то можно получить зависимость давления паров TNDA от температуры в широком интервале температур: $\ln(p) = -10440/T + 19.32$. Согласно этой зависимости теплота испарения TNDA составляет 20,7 ккал/моль, а температура кипения равна 267 °С. Таким образом, замена нитраминного фрагмента на динитроалкильный приводит к увеличению летучести вещества.

Полученные профили указывают, что скорость горения контролируется реакциями в конденсированной фазе (расплаве), часть непрореагировавшего вещества выбрасывается в газовую зону оттекающими газами, образуя над поверхностью узкий аэрозольный участок, а тепловой поток из пламени тратится на испарение капелек аэрозоля, практически не достигая поверхности. Казалось бы, этот вывод находится в противоречии с полученными данными: термическая стабильность TNDA сопоставима со стабильностью RDX, однако температура поверхности TNDA значительно ниже (Рис. 4), а, следовательно, глубина разложения TNDA в расплаве будет также невысока и должен реализоваться газофазный механизм горения.

Чтобы разобраться в этом противоречии, необходимо получить константы скорости ведущей реакции горения. Основываясь на экспериментальных данных по скоростям горения и температурам поверхности TNDA, из уравнения Зельдовича были рассчитаны константы скорости ведущей реакции горения [xx]. Как видно из Рис. 5, полученные константы ($k_{\text{гб}} = 3.4 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-18760/T)$, $E_a = 37.3$ ккал/моль) хорошо согласуются с кинетикой автокатализа, полученной при более низких температурах. Это довольно неожиданно, поскольку обычно из-за невысокой энергии активации автокатализа его вклад в скорость разложения существенен при температурах хранения, а при температурах поверхности практически отсутствует. По всей видимости, в данном случае при температурах поверхности именно автокаталитическая реакция становится наиболее существенной. И это объясняет, почему при более низкой температуре поверхности TNDA по

сравнению с RDX реакция в расплаве TNDA контролирует скорость горения.

Список литературы

- Levins D.A., Bedford C.D., Staats S. J. Synthesis of 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine. *Propellants, Explos. Pyrotech.*, 1983, Vol. 8 (3), pp. 74-76.
- Levins D. L., Bedford C. D., Coon C. L. 1,3,5,5-Tetranitrohexahydropyrimidine (DNNC), US Patent, (24 Aug. 1982) 4,346,222.
- Oyumi Y., Brill T. B., Rheingold A. L. Thermal decomposition of energetic materials. 7. High-rate FTIR studies and the structure of 1,1,1,3,6,8,8,8-octanitro-3,6-diazaoctane. *J. Phys. Chem.*, 1985, Vol. 89(22), pp. 4824-4828.
- Bourasseau S. A systematic procedure for estimating the standard heats of formation in the condensed state of non aromatic polynitro-compounds. *J. Energ. Mater.*, 1990, Vol. 8(4), pp. 266-291.
- Boileau J., Piteau M., Jacob G., Short Communication - notice. Synthèse de la 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine. *Propellants, Explos. Pyrotech.*, 1990, Vol. 15, p. 38.
- Singh G., Kapoor I. P. S., Mannan S. M., Tiwari S. K. Studies on energetic compounds: Part XI: Preparation and thermolysis of polynitro organic compounds. *J. Hazard. Mater.*, 1999, Vol. 68(3), pp. 155-178.
- Jadhav H. S., Talawar M. B., Sivabalan R., Dhavale D. D., Asthana S. N., Krishnamurthy V. N., Synthesis, characterization and thermolysis of polynitrohexahydropyrimidines: Potential high energy materials, *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 2006, Vol. 13, pp. 80-86.
- Zhang L., Ji Y., Chen B., Ding F., Li D., Liu W., Synthesis of 1, 3, 5, 5-Tetranitrohexahydropyrimidine with high yield, *Chinese J. Ener. Mater.*, 2012, Vol. 20(4), pp. 441-444.
- Li M., Zhao F., Xu S., Yao E., Pei Q., Hao H., Jiang H., Effect of ammonium perchlorate replacements on energetic performance of solid propellant, *Chinese J. Explo. Propellants*, 2016, Vol. 39(2), pp. 86-91.
- Каторов Д. В., Рудаков Г. Ф., Парахин В. В., Баранникова И. Н., Жилин В. Ф., Синтез энергоёмких производных 1,3,5-тринитрогексагидропиримидина, *Военные припасы и спецхимия*, 2008, с. 42-46.
- Ritter H., Licht H. H., Synthesis and Explosive Properties of 1,3,5-Trinitrohexahydropyrimidine (TNP) and 5-nitroxymethyl-1,3,5-trinitrohexahydropyrimidine (NMP), *Propellants, Explo., Pyrotech.*, 1985, Vol. 10, pp. 147-150.
- Hiskey M.A., Naud D.L. Improved synthetic routes to polynitroheterocycles, *J. Energ. Mater.*, 1999, Vol. 17, pp. 379-391.
- Shackelford S. A. Heat of Fusion for 1,3,5,5-Tetranitrohexahydropyrimidin (DNNC) and its

- DNNC-d6 deuterium labelled analogue, Propellants, *Explo., Pyrotech.*, 1995, Vol. 20, pp. 1-4
14. Shackelford S.A., Menapace J.A., Goldman J.F. Liquid state thermochemical decomposition of neat 1,3,5,5-tetranitro-hexahydropyrimidine (DNNC) and its DNNC-d2, DNNC-d4, DNNC-d6 structural isotopomers: mechanistic entrance into the DNNC molecule, *Thermochim. Acta*, 2007, Vol. 464, pp.42-58.
 15. Oyumi, Y., & Brill, T. B., Thermal decomposition of energetic materials 4. High-rate, in situ, thermolysis of the four, six, and eight membered, oxygen-rich, gem-dinitroalkyl cyclic nitramines, TNAZ, DNNC, and HNDZ. *Combustion and flame*, 1985, Vol. 62(3), pp. 225-231.
 16. Brill, T. B., Patil, D. G., Duterque, J., Lengelle, G., Thermal decomposition of energetic materials 63. Surface reaction zone chemistry of simulated burning 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine (DNNC or TNDA) compared to RDX. *Comb. Flame*, 1993, 95(1-2), pp. 183-190.
 17. Kissinger H.E., Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.*, 1957, Vol.29(11), pp. 1702–1706.
 18. Robertson A.I.B., The thermal decomposition of explosives. II: cyclotrimethylenetrinitramine and cyclotetramethylenetetranitramine, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, Vol.45, pp.85-93.
 19. Sinditskii, V. P., Egorshv, V. Y., Serushkin, V. V., Levshenkov, A. I., Berezin, M. V., Filatov, S. A. Combustion of energetic materials governed by reactions in the condensed phase. *Inter. J. Energ. Mater. Chem. Propulsion*, 2010, Vol. 9(2). pp. 147-192
 20. 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.

**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 XXXIV

№ 9 (232)

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